

*Postverlagsort Berlin*

# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÜTTINGEN

8. BAND, 1. HEFT

MIT 21 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 9. MÄRZ 1961)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÜTTINGEN · HEIDELBERG

1961

*Preis DM 26,80*

## Beiträge zur Mineralogie und Petrographie

Begründet und herausgegeben 1947 von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS und H. STEINMETZ als „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“. Ab Band 1 Heft 2/3 herausgegeben von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS, F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ.

Redaktion ab Band 4 Heft 5 (1955): C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, D. HOENES u. H. STEINMETZ; für Band 5 Heft 1: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ; für Band 5 Hefte 2–4: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, W. v. ENGELHARDT u. H. STEINMETZ.

Ab Band 6 „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“, Berlin, Springer

Die „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“ erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von DM 20.— für den 16seitigen Druckbogen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionellen Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. Tom. F. W. Barth, Mineralogisch-Geologisches Museum, Oslo 45 (Norwegen),*  
oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, Sedimentpetrographisches Institut der Universität, (20b) Göttingen,*  
*Lotzestraße 13, oder an*

*Professor Dr. W. v. Engelhardt, Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelm-*  
*straße 56, oder an*

*Professor Dr. P. Eskola, Mineralogisches Institut der Universität, Helsinki (Finnland)*

### Springer-Verlag

#### Heidelberg

Neuenheimer Landstr. 28—30

Fernsprecher 27901

Fernschreibnummer 04-61 723

#### Berlin-Wilmersdorf

Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 830301

Fernschreibnummer 01-83 319

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.



Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Tübingen

## Die rezenten Sedimente im Golf von Neapel

### 2. Mineral-Neu- und -Umbildungen in den rezenten Sedimenten des Golfes von Neapel

#### Ein Beitrag zur Umwandlung vulkanischer Gläser durch Halmyrolyse\*

Von

GERMAN MÜLLER

Mit 12 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. September 1960)

#### Inhaltsübersicht

	Seite
Zusammenfassung . . . . .	1
A. Einleitung . . . . .	2
B. Geographie; Morphologie des Meeresgrundes . . . . .	2
C. Geologie und Petrographie der Golfumrandung . . . . .	3
D. Die Sedimente im Golfgebiet . . . . .	4
I. Probenahme, Präparation, mechanische Analyse . . . . .	4
II. Der Mineralbestand der Sedimente . . . . .	4
1. Der Quarzgehalt der Sedimente . . . . .	5
a) Bestimmung des Quarzanteils S. 5. — b) Auftreten von Quarz und Chalcedon S. 6. — $\alpha$ ) Quarz und Chalcedon aus Flysch und Kalken der Golfumrandung S. 7. — $\beta$ ) Quarz und Chalcedon als Neubildung bei der Umwandlung vulkanischen Glases S. 9. — $\gamma$ ) Zoogener Quarz S. 13.	
2. Kaolinit, Illit, Analcim . . . . .	14
a) Kaolinit S. 14. — b) Illit S. 16. — c) Analcim S. 16.	
3. Die Einsprenglinge der Tuffe . . . . .	17
III. Die chemischen Veränderungen bei der Verwitterung der Tuffe . . . . .	17
E. Mineralneubildungen in den Tuffen der Golfumrandung . . . . .	18
I. Durch Meerwasser veränderte Tuffe . . . . .	18
II. Quarzneubildungen durch Solfataren-Einwirkung . . . . .	19
III. Der napolitanische gelbe Tuff . . . . .	19
Literatur . . . . .	20

#### Zusammenfassung

Die sich hauptsächlich aus den vulkanischen Tuffen der den Golf von Neapel umrandenden 3 Vulkangebiete Ischia, Phlegräische Felder und Vesuv ableitenden rezenten Sedimente des Golfes zeigen starke Veränderungen im Mineralbestand und Chemismus, die in der Hauptsache auf der teilweisen Umwandlung der Glassubstanz der Tuffe durch das Meerwasser beruhen.

Der Umwandlungsgrad der Glassubstanz hängt von der Korngröße der Tuffpartikel ab: Je kleiner der Korndurchmesser, desto stärker die Umwandlungserscheinungen.

Als Neubildungsprodukte treten Quarz und Chalcedon, Kaolinit, Illit und Analcim im Verhältnis von etwa 1:2:2:0,5 auf. Opal ist ebenfalls mit größter Wahrscheinlichkeit vorhanden.

Neben dem aus der Umwandlung von Tuffen ableitbaren Quarzgehalt tritt noch zoogener Quarz sowie Quarz und Chalcedon aus Flysch- und Kalksedimenten der südöstlichen Golfumrandung in den Sedimenten auf.

\* Teil 1. Die rezenten Sedimente des Golfes von Pozzuoli. Geol. Rdsch. **47**, 117 (1958) und Pubbl. Staz. Zool. Napoli **31**, 1 (1959).

Sofort nach ihrer Entstehung unterliegen die Neubildungsprodukte, insbesondere der Quarz und Chalcedon in der Kornfraktion  $< 2 \mu$ , der teilweisen Auflösung durch das  $\text{SiO}_2$ -untersättigte Meerwasser. Ein großer Teil des neugebildeten Quarzes wird so dem Sediment entzogen und führt, verstärkt durch den bei der Verwitterung in Lösung gegangenen Alkali-Anteil, zu einer starken Anreicherung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes in den zersetzten Sedimenten.

Beträchtliche Lösungswanderungen und Umkristallisationen im Sediment werden durch neugebildete Quarz- und Chalcedonaggregate und authigene Kaolinit- und Hydromuskovitbildung angezeigt.

Von den Einsprenglingen der Tuffe wird nur der Leucit durch das Meerwasser teilweise in Analcim umgewandelt.

In 2 Sedimentproben konnten Veränderungen der Glassubstanz durch submarine solfatarische Exhalationen unter Neubildung von Alunit, Quarz und Schwefel nachgewiesen werden.

Die Umwandlung der glasigen Tuffsubstanz setzt bereits in den vom Meerwasser bespülten anstehenden Tuffen der Golfumrandung ein.

### A. Einleitung

Die in den Jahren 1956 und 1957 begonnenen Untersuchungen über die rezenten Sedimente des Golfes von Neapel (MÜLLER<sup>9</sup>) wurden nach einem durch einen längeren Auslandsaufenthalt unterbrochenen Zeitabschnitt im Herbst 1959 wieder aufgenommen.

Auf dem Arbeitsplatz des Landes Baden-Württemberg an der Zoologischen Station in Neapel, Leitung Herr Dr. PETER DOHRN, wurden mit Hilfsmitteln der Station weitere 54 Sedimentproben vom Meeresboden des gesamten Golfbereiches entnommen und anschließend untersucht.

Für Vergleichszwecke wurden zahlreiche Gesteinsproben aus der näheren Golfumrandung gesammelt, ergänzt durch freundlicherweise zur Verfügung gestelltes Aufsammlungsmaterial von Herrn Prof. NORIN, Uppsala.

Die Untersuchungen wurden durch eine Reisebeihilfe und eine Beihilfe zur Herstellung von zeichnerischen Unterlagen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dem Kultusministerium des Landes Baden-Württemberg sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle meinen besten Dank für Überlassung des Arbeitsplatzes und Zurverfügungstellung von Geldmitteln aussprechen.

In der Zoologischen Station in Neapel fand ich die bestmöglichen Arbeitsbedingungen und das stete Interesse und die Hilfsbereitschaft von Herrn Dr. P. DOHRN und seinen Mitarbeitern, wofür hier ganz besonders gedankt werden soll.

Herrn Prof. v. ENGELHARDT verdanke ich zahlreiche Anregungen und stete Förderung der Untersuchungen.

### B. Geographie; Morphologie des Meeresgrundes (Abb. 1)

Der Golf von Neapel ist eine nach SW offene Bucht, die von den Inseln Ischia und Procida, den Phlegräischen Feldern, dem Somma-Vesuv, der Halbinsel Sorrent und der Insel Capri umrahmt wird.

Der Meeresboden des Golfes gehört in den Bereich des kontinentalen Schelfs, in den von der Tiefsee des Tyrrhenischen Meeres her tiefe Gräben eingeschnitten

sind: Der Magnaghi-Graben, übergehend in die Procida-Rinne und der Anton Dohrn-Graben mit seiner Fortsetzung in der Ammontatura-Rinne und Walther-Rinne.

Zwischen den Gräben ist ein Teil der ehemaligen Schelfplatte erhalten geblieben: Die Secca di Bocca Grande oder Lobianco-Platte. Auf dem Golfboden treten mehrere untermeerische Bänke auf, die zum Teil Vulkanbauten darstellen: z. B. die Tauben-, Nisida-, Miseno- und Ischia-Bank.

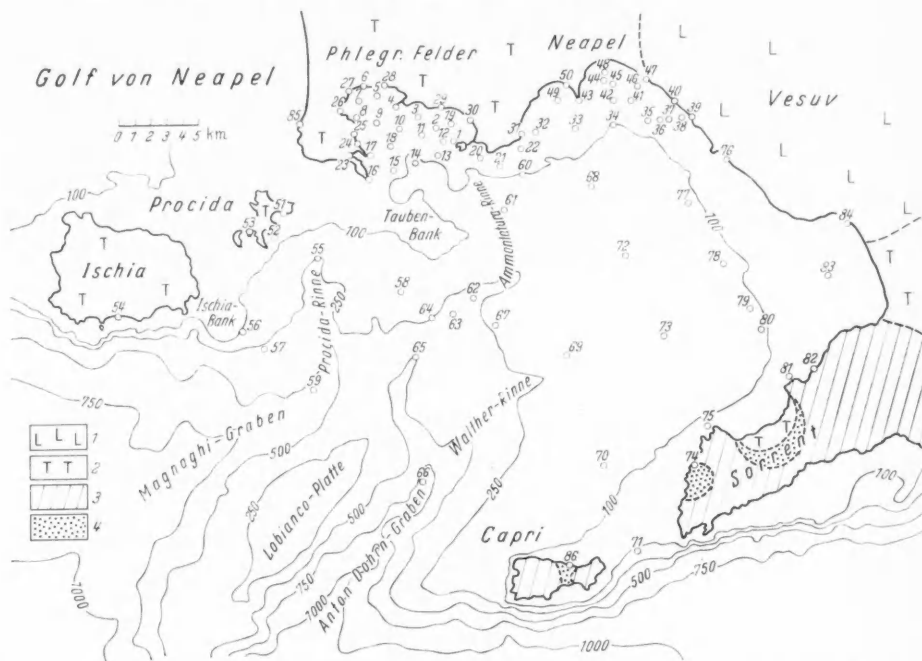


Abb. 1. Der Golf von Neapel. Nr. 1—86 Probenentnahmepunkte. Zeichenerklärung: 1 vorwiegend leucitephritische Gesteine; 2 vorwiegend trachytische Gesteine; 3 mesozoische Karbonatgesteine, 4 terrigener Flysch

### C. Geologie und Petrographie der Golfumrandung (Abb. 1)

Die Golfumrandung wird hauptsächlich aus vulkanischen Gesteinen, insbesondere aus Tuffen, aufgebaut. Lediglich der Hauptteil der Halbinsel Sorrent und die Insel Capri bestehen aus organogenen mesozoischen Kalken und Dolomiten. Untergeordnet treten dort auch terrigene Flyschsedimente mit Sandsteinen und Brekzien auf.

Die vulkanischen Gesteine der Golfumrandung gehören den 3 großen Vulkanprovinzen Ischia, Phlegräische Felder und Somma-Vesuv an und unterscheiden sich deutlich in Chemismus und Mineralbestand.

Für die Gesteine des Vesuvs ist ein hoher Leucitgehalt charakteristisch, wie jedoch Untersuchungen an den Tuffen der Phlegräischen Felder zeigten (MÜLLER<sup>10</sup>), tritt auch dort Leucit bereits in der 1. Phlegräischen Vulkanperiode auf. Genaue petrographische Beschreibungen finden sich bei RITTMANN u. Mitarb. und bei NORIN<sup>13\*</sup>.

\* Siehe ausführliches Literaturverzeichnis bei NORIN<sup>13</sup> und MÜLLER.<sup>9</sup>

Tabelle 1. *Magmencharakter der 3 Vulkanprovinzen des Golfes von Neapel.*  
Nach RITTMANN<sup>15</sup> und NORIN<sup>13</sup>

Provinz	Magmencharakter
Ischia	pulaskitisch-leucosyenitisch bis leucosyenitisch
Phlegräische Felder	nordmarkitisch-leucosyenitisch bis leucosyenitisch
Somma-Vesuv	trachytisch bis leucititisch

Wir können annehmen, daß vulkanische Tuffe weit über 90% des gesamten gefördertten Materials der Golfumrandung ausmachen. Die Tuffe selbst bestehen wiederum zu etwa 85—95% aus vulkanischem Glas mit einer Lichtbrechung zwischen 1,50 und 1,58, je nach Zusammensetzung. Den Rest bilden meist idiomorphe Einsprenglinge aus Feldspäten, Pyroxenen, Leucit, Biotit und Magnetit (vgl. MÜLLER<sup>9</sup>).

## D. Die Sedimente im Golfgebiet

### I. Probenahme, Präparation, mechanische Analyse

Die Sedimentproben wurden — mit Ausnahme der Strandproben — mit der Eimerdredge (Nr. 1—30), mit dem Sedimentgreifer (Nr. 31—50) und mit einem Kerngerät (Nr. 51—86) vom Meeresgrund entnommen.

Mit der Eimerdredge und dem Greifer wurden jeweils etwa 10—15 cm der obersten Sedimentschicht erfaßt, die gewonnenen Proben stellen somit Mischproben dieses Bereichs dar. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden aus den Sedimentkernen jeweils die obersten 12,5 cm für die verschiedenen Untersuchungen herangezogen. Bei der raschen Sedimentation im Golf von Neapel ist anzunehmen, daß diese jüngste Sedimentschicht in einem Zeitraum von etwa 500 Jahren abgelagert wurde.

Aus den Sedimentkernen wurden nach dem bei NORIN<sup>13</sup> angegebenen Imprägnierungsverfahren Dünnschliffe hergestellt.

Über Einzelheiten der Präparation, Arbeitsmethodik und insbesondere über Korngrößenverteilung, Sortierungsgrad, Schwermineral- und Karbonatanalysen der rezenten Sedimente wird an anderer Stelle berichtet werden. Zum Verständnis des Folgenden soll hier nur angeführt werden, daß Korngrößenverteilung und Sortierungsgrad im gesamten Golfgebiet prinzipiell den im Golf von Pozzuoli ermittelten Gesetzmäßigkeiten folgen: Kontinuierliche Abnahme der Korngröße und des Sortierungsgrades bei steigender Wassertiefe und zunehmendem Abstand vom Ufer, also Sande in Ufernähe, Silt und Ton in Uferferne. Diese mechanische Zerlegung bedingt gleichzeitig eine Differenzierung in mineralogischer Hinsicht: Die Einsprenglinge der Tuffe werden entsprechend ihrer Korngröße und ihrem spezifischen Gewicht in den Ufersanden extrem angereichert, in den uferfernen Sedimenten fehlen sie fast völlig.

### II. Der Mineralbestand der Sedimente

Ausgehend vom petrographischen Aufbau der an der Umrandung des Golfes von Neapel anstehenden Gesteine, die fast ausschließlich als Liferanten für das Sedimentmaterial auf dem Meeresboden in Frage kommen, ist eine entsprechend ähnliche Zusammensetzung der Meeressedimente zu erwarten, eventuell ergänzt durch organogene Kalkablagerungen.

Vergleicht man einen typischen Tuff aus den Phlegräischen Feldern mit der Sedimentzusammensetzung der Grundprobe 55, so stellt man eine wesentliche Veränderung des ursprünglichen Mineralbestandes fest (Tabelle 2).

Pyroxene, Magnetit und Feldspäte müssen bei einem Vergleich außer acht gelassen werden, da sie infolge der mechanischen Separierung in den größeren Sedimenten in Ufernähe angereichert wurden (Mediandurchmesser der Probe 55: 0,0024 mm, Hauptauftreten der Feldspäte jedoch in den Kornklassen 0,2—2 mm, der Pyroxene zwischen 0,09—0,3 mm, des Magnetits 0,09—0,15 mm, vgl. MÜLLER<sup>9</sup>, S. 147), und dort keinerlei Zersetzungserscheinungen zeigen.

Der Hauptunterschied in den rezenten Sedimenten liegt im Neuauftreten von Analcim, Kaolinit, Illit und Quarz, die bei Probe 55 etwa ein Drittel des gesamten Sediments ausmachen. Die glasige Tuffsubstanz hat dagegen um etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes abgenommen. Kalzit ist organogener Herkunft. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, ist das Auftreten von Tonmineralien, Analcim und Quarz in den feinkörnigen Sedimenten fast ausschließlich an zersetzte Tuffsubstanz gebunden, die neu auftretenden Mineralien müssen daher als Umbildungsprodukte des vulkanischen Glases aufgefaßt werden.

Tabelle 2. Mineralzusammensetzung eines typischen Tuffs der Phlegräischen Felder und der Grundprobe Nr. 55

	Tuff	Sediment Nr. 55
Vulk. Glas .	87	34*
Feldspäte .	9	5
Pyroxene .	3	—
Magnetit .	1	—
Kalzit . . .	—	13
Analcim . .	—	5
Kaolinit . .	—	18
Illit . . . .	—	16
Quarz . . .	—	9
Zusammen .	100%	100%

\* evtl. + Opal

### 1. Der Quarzgehalt der Sedimente

a) Bestimmung des Quarzanteils. Zur Bestimmung des Quarzgehaltes wurde die quantitative röntgenographische Phasenanalyse mit dem Zählrohrgoniometer nach dem bei v. ENGELHARDT<sup>4,5</sup> angegebenen Verfahren durchgeführt und der Quarzgehalt nach der Grundformel

$$x_a = \frac{\mu_m^*}{\mu_a^*} \cdot \frac{I_{ax}}{I_{a1}},$$

wobei

$I_{ax}$  = Intensität der Linie des zu bestimmenden Minerals im Gemisch,

$I_{a1}$  = Intensität der Linie des zu bestimmenden Minerals im reinen Zustand (Standard),

$\mu_m^*$  = Massenschwächungskoeffizient des Mineralgemischs,

$\mu_a^*$  = Massenschwächungskoeffizient der reinen Substanz,

berechnet.

Da die stärkste Quarzlinie (101) mit dem (006)-Reflex des Illits koinzidiert, wurde bei Anwesenheit von Illit stets auch der zweitstärkste Quarzreflex (100) ausgewertet.

Die in Tabelle 3 aus den Intensitäten errechneten prozentualen Werte sind Minimalwerte, da, wie die Untersuchungen von WEISKIRCHNER<sup>19</sup> an Quarzpulver verschiedener Korngrößen zeigten, der Reflex (100) bei 4,5  $\mu$  und der Reflex (101) bei 7,4  $\mu$  Äquivalentdurchmesser ihr Intensitätsmaximum haben, die Quarz-

neubildungen in den zersetzten Tuffen aber wohl in der Regel kleiner als diese Werte sind und so in einem Bereich liegen, in dem ein Intensitätsabfall bereits sehr

Tabelle 3. Quarzgehalte, Wasserbedeckung und Mediane Durchmesser ( $M$ ) der Proben 1—86

Probe	Quarz %	Wasser- bedeckung m	M mm	Probe	Quarz %	Wasser- bedeckung m	M mm
1	2,5	15	0,21	44	4,0	30	0,15
2	3,8	53	0,021	45	3,1	43	0,048
3	2,5	33	0,028	46	1,2	21	0,3
4	1,9	18	0,028	47	2,5	0	0,3
5	2,6	10	0,016	48	3,7	18	0,07
6	3,7	0	0,35	49	2,7	38	0,33
7	2,8	12	0,22	50	1,4	0	0,57
8	1,9	25	0,038	51	1,3	0	0,34
9	3,2	55	0,030	52	13,1	92	0,002
10	2,7	65	0,020	53	1,7	0	0,37
11	4,2	77	0,0195	54	0,6	0	1,22
12	4,1	75	0,0124	55	9,3	250	0,0024
13	5,7	98	0,0124	56	8,3	150	0,012
14	6,4	103	0,0049	57	5,5	300	0,0037
15	4,9	91	0,0125	58	4,3	140	0,005
16	2,0	5	1,82	59	10,0	650	0,001
17	1,9	14	0,122	60	2,9	100	0,01
18	3,9	83	0,025	61	5,7	210	0,0022
19	3,0	19	0,078	62	9,2	300	0,001
20	2,2	37	0,57	63	9,7	450	0,001
21	3,6	35	0,50	64	7,3	255	0,0026
22	2,4	14	0,78	65	9,4	500	0,001
23	1,4	0	0,29	66	7,9	800	0,001
24	3,0	0	0,27	67	4,4	230	0,0038
25	0,8	0	0,78	68	3,7	140	0,017
26	1,8	0	0,38	69	4,1	190	0,0055
27	2,5	0	0,95	70	6,2	125	0,008
28	1,8	0	0,32	71	4,1	120	0,025
29	1,0	0	0,31	72	4,9	170	0,08
30	2,6	9	0,44	73	4,4	140	0,007
31	1,9	0	1,5	74	21,7	0	0,38
32	2,7	56	0,022	75	15,0	35	0,18
33	3,7	80	0,024	76	3,2	0	0,36
34	3,2	98	0,02	77	3,1	120	0,16
35	3,4	76	0,017	78	4,3	135	0,028
36	2,5	62	0,026	79	2,9	110	0,09
37	2,9	27	0,16	80	2,1	105	0,34
38	2,2	10	0,12	81	4,8	50	0,05
39	1,6	0	0,28	82	1,7	0	0,60
40	2,5	0	0,42	83	2,5	50	0,03
41	4,7	40	0,033	84	1,2	0	0,23
42	3,1	65	0,023	85	1,2	0	0,83
43	1,9	42	0,10	86	9,0	0	0,3

Phasenanalyse sind in Tabelle 3, Abb. 2 und 6 dargestellt. Der höchste Quarzwert wurde in der Probe 74 (21,7%), der niedrigste Wert in Probe 54 (0,6%) gefunden.

b) Auftreten von Quarz und Chalcedon. Die mikroskopische Untersuchung der Grundproben aus dem Golf von Neapel zeigt, daß Quarz und Chalcedon nach

deutlich zum Ausdruck kommt. Obwohl in den Sedimenten neben Quarz auch Chalcedon auftritt, wurden alle Angaben auf Quarz bezogen, da der mengenmäßige Anteil des Chalcedons nicht zu ermitteln ist.

Die chemische Methode zur Bestimmung des freien Quarzes in Gesteinen nach HIRSCH und DAWIHL<sup>7</sup> bzw. in der von NORIN<sup>13</sup> abgewandelten Weise konnte in unserem Fall nicht angewendet werden, da Anwesenheit von vulkanischem Glas zu völlig falschen Quarzwerten führt, worauf schon NORIN<sup>13</sup> hinwies. Wegen der geringen Teilchengröße des zu untersuchenden Materials war eine qualitative Erfassung des Mineralbestandes bereits unter dem Mikroskop sehr schwierig, eine quantitative Erfassung völlig unmöglich. Die röntgenographische Phasenanalyse erwies sich somit in unserem Falle als einzig anwendbare Arbeitstechnik.

Die Ergebnisse der röntgenographischen



drei verschiedenen Arten des Auftretens und der Entstehung bzw. Herkunft unterschieden werden können:

α) Quarz und Chalcedon aus Flysch und Kalken der Golfumrandung.

β) Quarz und Chalcedon als Neubildung bei der Umwandlung vulkanischen Glases.

γ) Zoogener Quarz.

α) Quarz und Chalcedon aus Flysch und Kalken der Golfumrandung. Es ist zu erwarten, daß die rezenten Ufersande in starkem Maße den petrographischen und

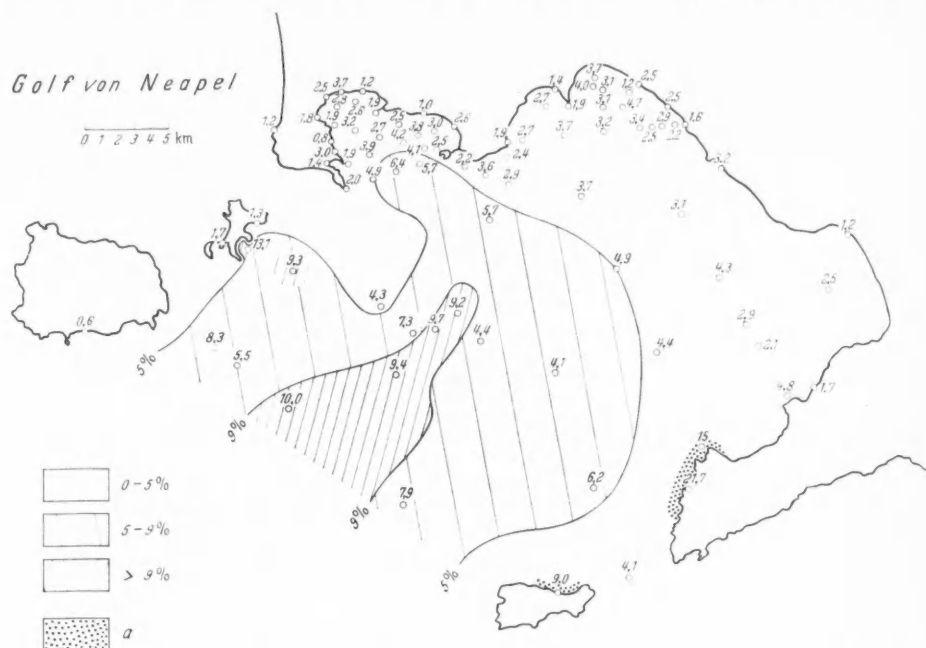


Abb. 2. Die Quarzgehalte der rezenten Sedimente. a Hauptverbreitung von Quarz + Chalcedon aus terrigenem Flysch

mineralogischen Bestand der unmittelbar am Ufer anstehenden Gesteine wieder spiegeln. Quarzreiche Gesteine (Flysch) finden sich in kleineren Vorkommen auf der Halbinsel Sorrent und auf Capri (s. Abb. 1). Tatsächlich weisen die Ufersande der Probe 74 (Halbinsel Sorrent) den höchsten Quarzgehalt des gesamten Golfgebietes mit 21,7% auf. Die Ufersande des Strandes von Capri (Probe 86) sind ebenfalls quarzreich (9,0%), ebenso die Sande der Probe 75 vor dem Capo di Sorrento mit 15,0% Quarz. Die nächste, diesen quarzreichen Proben benachbarte Strandprobe bei Vico Equense (Halbinsel Sorrent), Nr. 82, enthält nur noch 1,7% Quarz.

Untersucht man die Verteilung des Quarzgehaltes in den einzelnen Kornklassen der Probe 74, so ergibt sich folgendes Bild (Abb. 3, Tabelle 4).

Der höchste Quarzgehalt (27,2%) liegt in der Kornfraktion 0,6—0,4 mm und in den benachbarten Fraktionen 1—0,6 mm (11,3%), 0,4—0,3 mm (17,9%) und 0,3—0,2 mm (11,4%), also in der Grobsandfraktion.



Da mengenmäßig der Sedimentanteil der Grobsandfraktion (0,2—2,0 mm) 85,88% ausmacht, entfallen auf diesen Bereich über 95% des gesamten Quarzanteils.

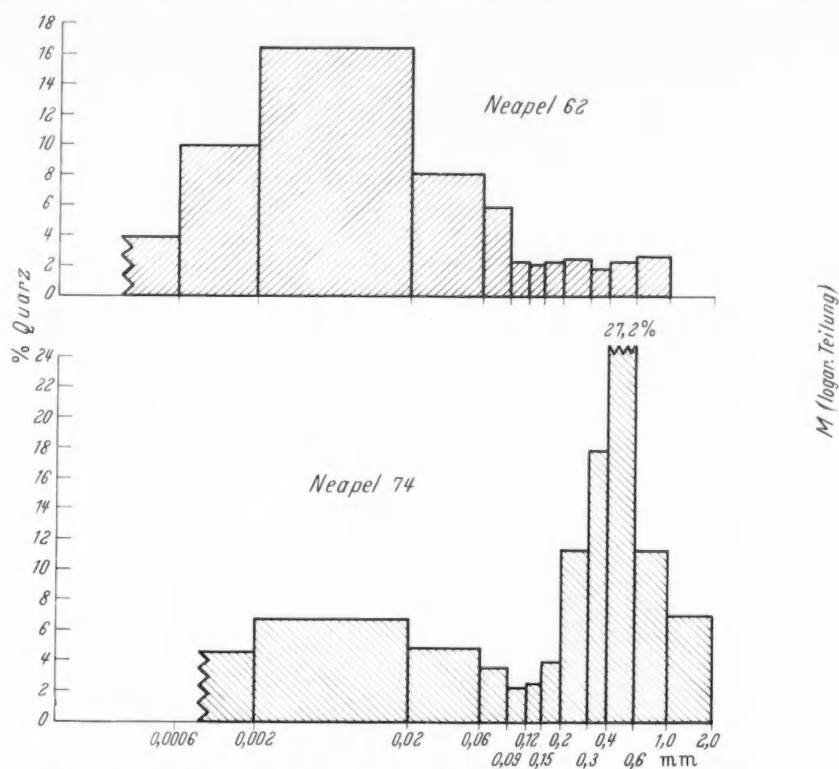


Abb. 3. Quarzgehalte der verschiedenen Kornklassen in den Proben 62 und 74. Darstellung nicht flächentreu!

Tabelle 4. Quarzgehalte der verschiedenen Kornklassen in Probe 74

Kornklasse	Gewicht %	Quarz %
> 2,0 mm	0,27	n. b.
2,0 — 1,0	5,38	7,05
1,0 — 0,6	9,68	11,32
0,6 — 0,4	29,49	27,2
0,4 — 0,3	33,18	17,9
0,3 — 0,2	8,15	11,4
0,2 — 0,15	6,68	4,0
0,15 — 0,12	4,69	2,6
0,12 — 0,09	1,80	2,3
0,09 — 0,06	0,35	3,6
0,06 — 0,02	0,10	4,9
0,02 — 0,002	0,12	6,8
< 0,002	0,11	4,6
Gesamt	100,00	21,7

Mikroskopisch liegt schlecht bis mäßig gerundeter (subangular bis subrounded), xenomorpher Quarz vor, der häufig undulöse Auslöschung zeigt und meist Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse enthält. Die Oberfläche der Quarze ist stets frei von Überzügen, es liegen also mit Sicherheit keine äolisch transportierten „Wüstenquarze“ (RADCZEWSKI<sup>14</sup>) in den Sedimenten vor.

Die Ausbildung der Quarze ist dieselbe wie in den am Ufer anstehenden sandigen Flyschablagerungen.

Untergeordnet treten Quarzaggregate auf, die ebenfalls im Flysch zu finden sind.

Seltener sind hornsteinähnliche Chalcedonaggregate, die den mesozoischen Kalken der Halbinsel Sorrent und Capri entstammen und dort bis-

weilen in Nester- und Schnurform auftreten. Diese Aggregate finden sich daher bevorzugt in den der Halbinsel Sorrent und Capri vorgelagerten Strandproben. Mengenmäßig machen sie hier jedoch höchstens 1—2% des gesamten Quarzanteils aus.

In allen Sedimentproben des Golfes von Neapel, außer in den bereits besprochenen Proben Nr. 74, 75 und 86 im SE-Teil des Golfes, finden wir den vom Flysch der Halbinsel Sorrent und Capri ableitbaren Quarz (und Chalcedon) nur in äußerst geringen Mengen, meist weniger als 0,1%. Der detritäre Quarz tritt hier in der Siltfraction vereinzelt auf (Abb. 4). Es ist anzunehmen, daß dieser Quarz bei sehr starker Wasserbewegung (eventuell Sturmfluten usw.) aus den quarzreichen Ufersanden Capris und der Halbinsel Sorrent ausgewaschen und bis in die entlegendsten Golfteile transportiert wurde.

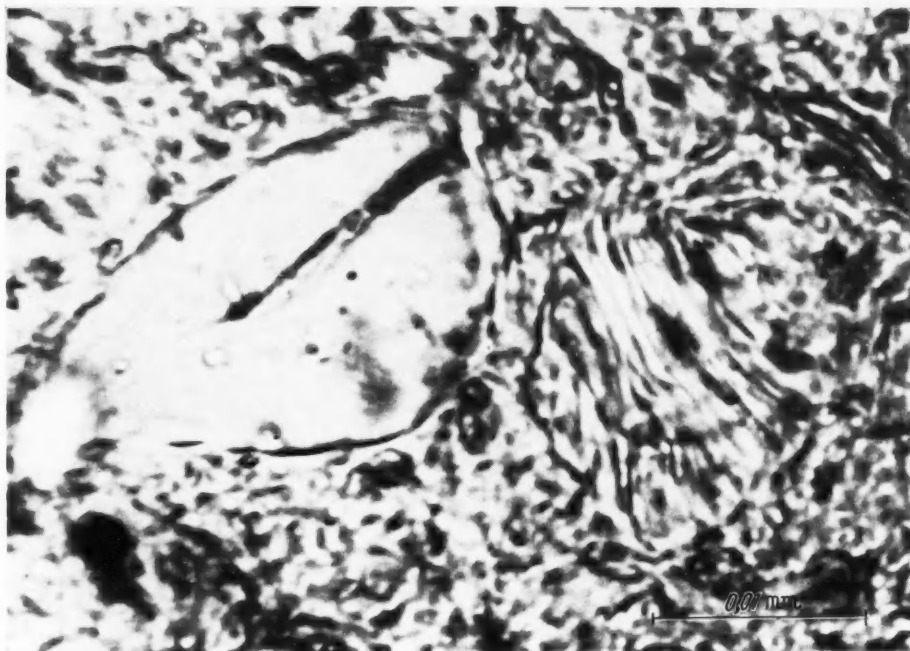


Abb. 4. Aus den Flyschsedimenten von Sorrent oder Capri stammendes Quarzkorn in der Probe 66. Rechts neben dem Quarzkorn authigener Kaolinit

β) *Quarz und Chalcedon als Neubildung bei der Umwandlung vulkanischen Glases.* Neubildung der verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Varietäten, Opal, Chalcedon und Quarz neben Tonmineralien und Zeolithen (und eventuell Feldspäten) bei der Verwitterung glasiger Tuffe und -Gesteine an der Erdoberfläche ist weit verbreitet (CAROZZI). Von rezenten marinen Sedimenten wurde die Neubildung von Quarz (und Chalcedon) jedoch meines Wissens bisher noch nicht beschrieben.

Nachdem das primäre Ausgangsmaterial der rezenten Sedimente im Golf von Neapel zu etwa 90% aus glasigem Tuff besteht, bieten sich hier günstige Voraussetzungen für ein Studium der Umbildungsprozesse bei bekannten Bedingungen: Zerstörung der anstehenden Tuff-Schichten an der Küste durch das Meer, kurzer Transport und Sedimentation unter Meerwasserbedeckung.

Die mikroskopische Untersuchung der Tuffpartikel in den Sedimenten zeigt, daß die Glassubstanz mehr oder weniger entglast ist: Unter X Nicols ist deutliche Doppelbrechung zu erkennen (Abb. 5). Eisenhydroxydausscheidungen durchsetzen die Tuffpartikel mit einem bräunlichen Pigment. Feinkörnige Tuffteilchen sind weit stärker zersetzt als grobkörnigere.

Eine lichtoptische Bestimmung der Neubildungsprodukte in den Tuffen ist im Normalfall wegen der geringen Teilchengröße und den innigen Vermengungen verschiedener Mineralien nicht möglich. In besonders günstigen Fällen konnte mittels der Einbettungsmethode Quarz und Chalcedon gemeinsam in den zersetzten Glasteilchen bestimmt werden. Eine Angabe über die Mengenverhältnisse ist jedoch nicht möglich.

Die röntgenographische Untersuchung einzelner, größerer, einsprenglingsfreier Tuffbröckchen aus der Sandfraktion verschiedener Probenpunkte ergab stets die



Abb. 5. Vulkanisches Glas mit starken Umwandlungserscheinungen. ( $\times$  Nicols.)

Anwesenheit von Quarz, Kaolinit, Illit und Analcim. Qualitativ und quantitativ zeigen die trachytischen Tuffe der Phlegräischen Felder und die leucit-tephritischen Tuffe des Somma-Vesuv-Gebietes hinsichtlich ihrer Zersetzungsprodukte kaum Unterschiede. Die primär unterschiedliche Zusammensetzung der Gesteinsgläser wirkt sich somit nicht wesentlich in den Umwandlungsprodukten aus.

Die Verteilung des Quarzgehaltes auf die verschiedenen Kornklassen (Tabelle 5, Abb. 3) ergibt ein völlig anderes Bild als bei den quarzreichen Sedimenten der SE-Küste.

Die Grobtonfraktion 0,02—0,002 mm weist den höchsten Quarzgehalt auf, den nächst höheren die Feintonfraktion ( $<0,002$  mm) und die Feinsandbereiche 0,02—0,06 mm und 0,06—0,09 mm. Bei einer Teilchengröße über 0,09 mm bleibt der Quarzgehalt konstant niedrig (1,88—2,65%).

Die Abhängigkeit des Quarzgehaltes von der Korngröße des jeweiligen Sedimentes kommt in Abb. 6 sehr deutlich zum Ausdruck. Trägt man auf der Abszisse den Medianwert („mittlere Korngröße“) und auf der Ordinate den Quarzgehalt der Sedimente auf, so fallen sämtliche Proben des Golfes, mit Ausnahme der reichlich Flyschmaterial führenden Proben 72, 75 und 86, in ein geschlossenes

Feld. Das Vorhandensein von 2 Sedimenttypen mit verschiedenartiger Quarzföhrung wird so auffällig demonstriert.

Auf die Proben 56 und 52, die im Bereich niedriger Korngröße eine wesentliche Aufweitung des Feldes der Abb. 6 bedingen, soll weiter unten eingegangen werden.

*Die Entstehung des Quarzes (+ Chalcedon).*

Da die am Ufer des Golfes anstehenden glasigen Tuffe normalerweise frisch sind (Ausnahmen Abschnitt E) und keine Entglasungserscheinungen zeigen, die unter Meerwasserbedeckung liegenden Tuffpartikel aber mehr oder weniger stark umgewandelt sind, kann kein Zweifel bestehen, daß die Neubildungsminerale infolge Zersetzung der Tuffe durch das Meerwasser, also durch Halmyrolyse, gebildet wurden.

Die in neuester Zeit von verschiedenen Autoren (z. B. <sup>3, 17, 18</sup>) unternommenen Versuche, vulkanische Gläser mit Alkalilösungen (hauptsächlich NaCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) unter Atmosphärendruck und Temperaturen unter 100° C

Tabelle 5. Quarzgehalte der verschiedenen Kornklassen in Probe 62

Kornklasse mm	Gewicht %	Quarz %
1,0 —0,6	0,07	2,65
0,6 —0,4	0,08	2,26
0,4 —0,3	0,10	1,88
0,3 —0,2	0,15	2,50
0,2 —0,15	0,15	2,28
0,15 —0,12	0,15	2,21
0,12 —0,09	0,60	2,35
0,09 —0,06	0,61	5,86
0,06 —0,02	9,49	8,02
0,02 —0,002	22,60	16,20
0,002 —0,0006	56,00	9,85
< 0,0006		3,92
Gesamt	100,00	9,2

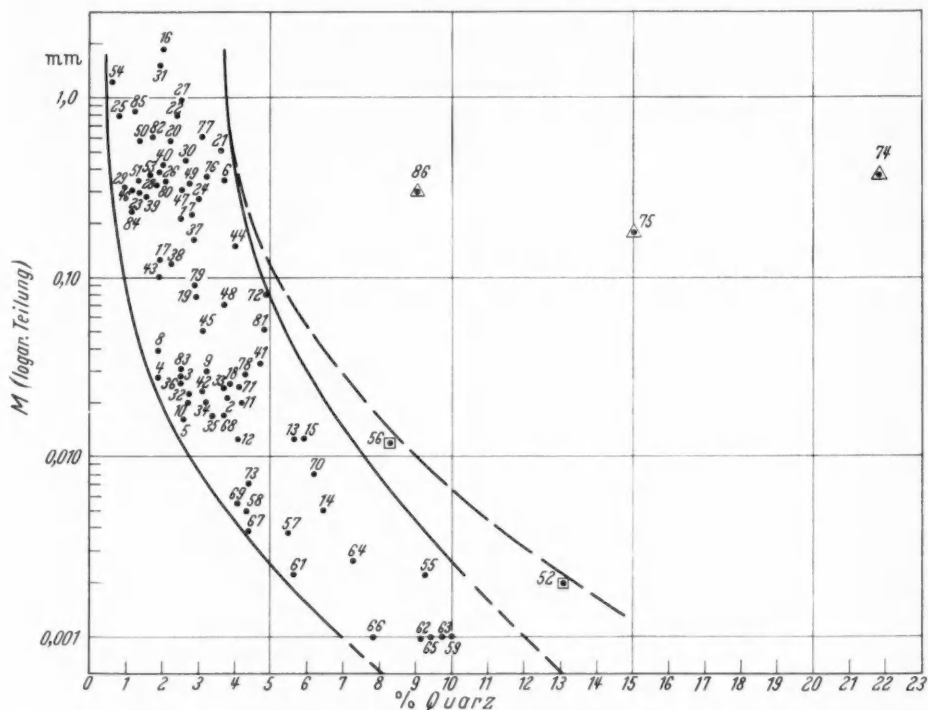


Abb. 6. Der Quarzgehalt der rezenten Sedimente in Abhängigkeit von der Korngröße. Die reichlich Flysch-Quarz enthaltenden Proben sind mit Dreiecken dargestellt

zu behandeln, resultierten in der Bildung von Zeolithen innerhalb kürzester Zeit — bei Erhitzung auf dem Wasserbad bereits innerhalb einer Stunde! Über

hierbei sicherlich gleichzeitig entstandenes  $\text{SiO}_2$ , wahrscheinlich in kolloidaler Form, wird nicht berichtet. Immerhin zeigen diese Versuche, daß vulkanisches Glas durch Alkalilösungen — das Meerwasser selbst stellt ebenfalls eine derartige Lösung dar — rasch zersetzt werden kann.

Errechnet man den bei NORIN<sup>13</sup> angeführten Analysen von einsprenglingsfreien Obsidianen aus den Phlegräischen Feldern und des Vesuvs das Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  und vergleicht dieses mit dem entsprechenden Verhältnis der in den Tuffen entstandenen Neubildungsprodukte, so wird deutlich, daß bei der Bildung von Kaolinit und Illit über die Hälfte des im Glas vorhandenen  $\text{SiO}_2$  frei werden muß. Beim Analcim sind die Unterschiede geringer.

Tabelle 6.  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Mol-Verhältnis in Obsidianen der Golfumrandung und in Neubildungsmineralien

Mineral, Gestein	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	Quarzzahl
Obsidian, 1. Phlegr. Per. . . . .	1	5,5	— 40
Obsidian, 2. Phlegr. Per. . . . .	1	5,3	— 26
Obsidian, 3. Phlegr. Per. . . . .	1	5,3	— 29
Obsidian, Jung-Vesuv, 79 n. Ch.	1	4,1	— 70
Kaolinit . . . . .	1	2	
Illit . . . . .	1	2	
Analcim . . . . .	1	4	
Alunit . . . . .	1	0	

Auf welche Weise die Kristallisation des neugebildeten Quarzes und Chalcedons vor sich geht — sehr wahrscheinlich aus Kieselsäuregelen — kann nicht eindeutig beantwortet werden, da die vorhandenen Untersuchungsmethoden zu einer sicheren Erkennung von Kieselsäuregelen bzw. Opal nicht ausreichen.

Nach mehrstündigem Erhitzen der Sedimentproben auf  $870^\circ\text{C}$  treten in den Röntgen-Diagrammen

stets die 3 stärksten Linien von Cristobalit auf, ohne daß damit eine Intensitätsabnahme bei den Quarzreflexen verbunden ist. Wir möchten annehmen, daß dieser Cristobalit aus in den Sedimenten vorhandenem Opal gebildet wurde.

Sekundäre Chalcedonanreicherungen (Abb. 7) sind mit Sicherheit durch Sammelkristallisation aus  $\text{SiO}_2$ -Gelen entstanden (Sphärolithe).

Die Abhängigkeit des Quarzanteils (und der anderen Neubildungsprodukte) von der Teilchengröße der glasigen Tuffpartikel beruht auf dem Verhältnis ihres Volumens zu ihrer Oberfläche. Größere Tuffteilchen (insbesondere Bimssteine) enthalten zwar zahlreiche und große Porenräume, die jedoch nur in geringem Maße miteinander in Verbindung stehen (niedrige Permeabilität). So fand NORIN<sup>11</sup> in Tiefseekernen des Mittelmeeres Bimssteine, die Wassergehalte von nur 2,92—5,58% aufwiesen. Ein Austausch von Lösungen wird so stark erschwert und erstreckt sich im wesentlichen auf die äußerste Schale der Tuffteile.

Kleine Tuffpartikel können infolge ihrer großen Oberfläche sehr rasch mit ihrem gesamten Volumen mit dem Meerwasser in Reaktion treten.

Die hierzu im Widerspruch stehende Tatsache, daß bei einer Teilchengröße kleiner als  $2\mu$  der Quarzgehalt wieder abnimmt (Tabelle 5, Abb. 3), hängt sicher mit der relativ leichten Auflösbarkeit derart feindisperser Teilchen zusammen. Beträchtliche  $\text{SiO}_2$ -Mengen können so in echter Lösung oder als Sol ins Meerwasser oder in das umgebende Sediment abwandern. Im Sediment ist eine neuerliche Fixierung möglich, wie zahlreiche Quarz- und Chalcedonaggregate in sämtlichen untersuchten Proben zeigen. Wechselnde  $\text{pH}$ -Bereiche innerhalb des Sedimentes und dadurch bedingte Veränderung der  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit können die Ursachen für eine sekundäre Quarz- oder Chalcedonausscheidung sein.

*Die Quarzgehalte tieferer Sedimentschichten.* In den je 80 cm langen Sedimentkernen der Probenpunkte 62 und 72 wurde in verschiedenen Tiefenlagen der Quarzgehalt bestimmt. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde jeweils die Kornfraktion 0,02—0,002 mm hierfür herangezogen.

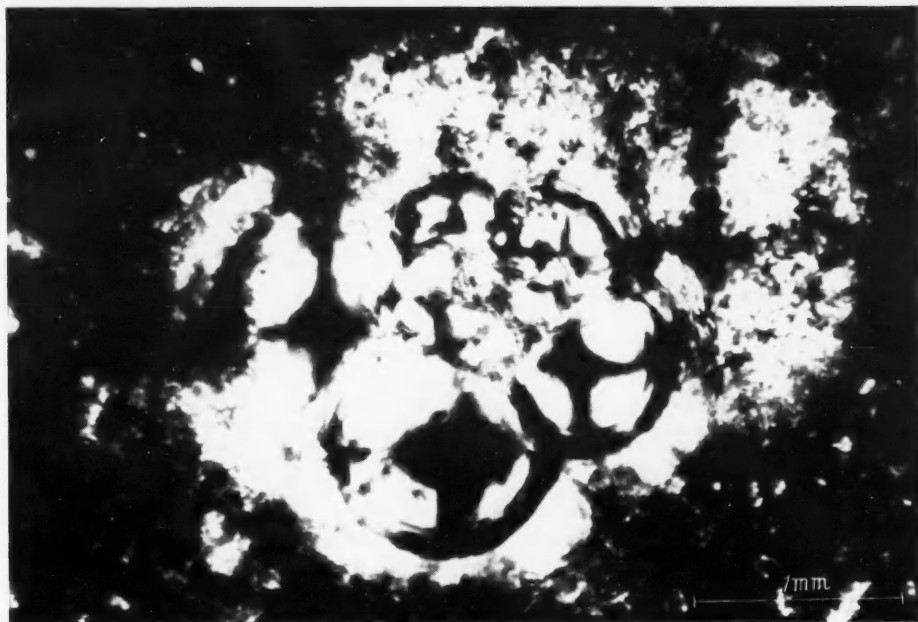


Abb. 7. Sphärolithische Chalcedon-Aggregate. ( $\times$  Nicols.)

Die Ergebnisse (Tabelle 7, Abb. 8) zeigen, daß die Quarzgehalte des vergleichbaren Korngrößenbereiches in tieferen Sedimentschichten stets niedriger als in der obersten Sedimentschicht sind. Wir möchten hierfür ebenfalls teilweise Auflösung des sehr feinkörnigen Quarzes als Ursache annehmen.

Tabelle 7. Quarzgehalte der Fraktionen 0,02—0,002 mm in verschiedener Tiefenlage

Tiefe cm	Probe 62 %	Probe 72 %
0—10	16,1	15,6
10—20	15,1	15,2
20—30	13,1	15,5
30—40	14,1	14,0
40—50	13,2	14,6
50—60	12,8	13,0
60—70	12,9	14,4
70—80	14,2	12,5

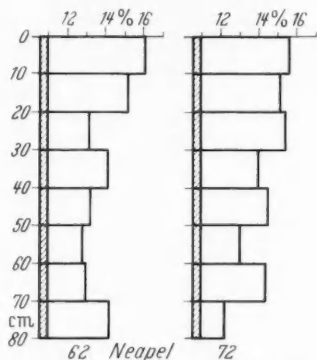


Abb. 8. Die Quarzgehalte der Korngrößenklasse 0,02 bis 0,002 mm in verschiedener Sediment-Tiefe

$\gamma$ ) Zoogener Quarz. Recht auffällig, jedoch mengenmäßig völlig unbedeutend sind dreiaxige Kieselnadeln aus dem Skelett von im Golf von Neapel lebenden Glasschwämmen (Triaxonien). Die Nadeln treten am häufigsten in siltig-tonigen Sedimenten auf. Sie bestehen aus feinkörnigen Quarzaggregaten (Abb. 9).



## 2. Kaolinit, Illit, Analcim

Da die Neubildung von Quarz und Chalcedon aus glasigem Tuff stets auch mit der Neubildung von Kaolinit, Illit und Analcim verbunden ist, geben die röntgenographisch ermittelten Quarzwerte (außer in den Sedimentproben 74, 75 und 76) gleichzeitig einen Gradmesser für die gesamten Entglasungs- und Umbildungserscheinungen an der glasigen Tuffsubstanz. Multipliziert man den jeweiligen Quarzgehalt mit dem Faktor 4—4,5, so erhält man den ungefähren Anhaltswert für die Gesamtmenge der aus dem vulkanischen Glas neugebildeten im Sediment

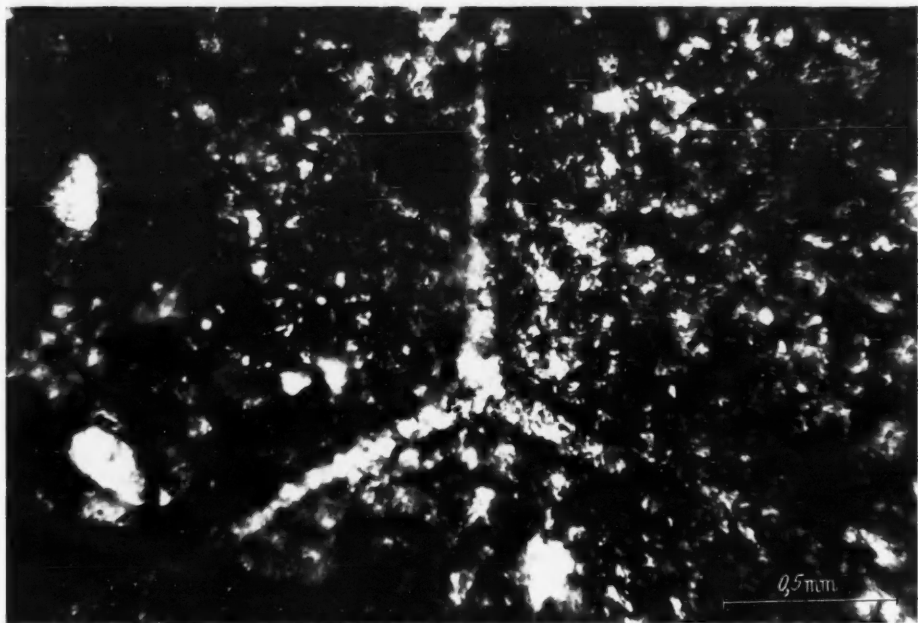


Abb. 9. Aus Quarzaggregaten aufgebaute Kieselnadel eines Glasschwamms. ( $\times$  Nicols.)

vorhandenen Mineralien. Das Verhältnis Quarz:Kaolinit:Illit:Analcim liegt im Durchschnitt bei etwa  $1:2:2:\frac{1}{2}$ . In Sedimentproben mit Leucitführung kann das Analcimverhältnis wesentlich höher liegen, da der Leucit ebenfalls  $\pm$  in Analcim umgewandelt ist.

Da die Neubildungsprodukte Kaolinit, Illit und Analcim im Normalfall in ähnlich feinkörniger Form wie der Quarz auftreten, ist auch hier die röntgenographische Bestimmung für deren qualitativen und quantitativen Nachweis die einzig anwendbare Methodik.

**a) Kaolinit.** Die Röntgeninterferenzen des Kaolinites sind verhältnismäßig scharf, woraus auf gut kristallisiertes Material geschlossen werden kann.

Von besonderem Interesse sind in feinkörnigen Sedimenten auftretende farblose, schwach doppelbrechende (graue Interferenzfarben) prismatische bis wurmförmige Kristalle (Abb. 10 und 11) mit einer Länge von max. 1 mm, die aus dünnen Lamellen aufgebaut sind und sehr stark den „Kaolinitwürmern und -Graupen“ der Tonsteine verschiedener Steinkohlengebiete ähneln (z. B. STACH<sup>16</sup>, MÜLLER<sup>8</sup>). Die Kristalle löschen gerade aus.



Die Lamellen sind häufig gegeneinander verschoben oder „aufgeblättert“. Gelegentlich enthalten die Kristalle feinste Einschlüsse von Glasteilchen und

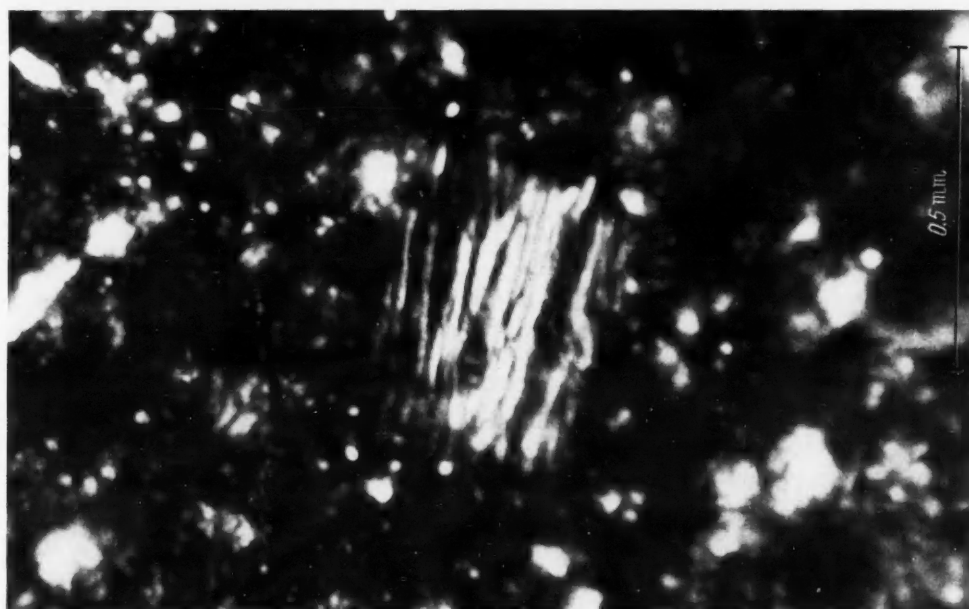
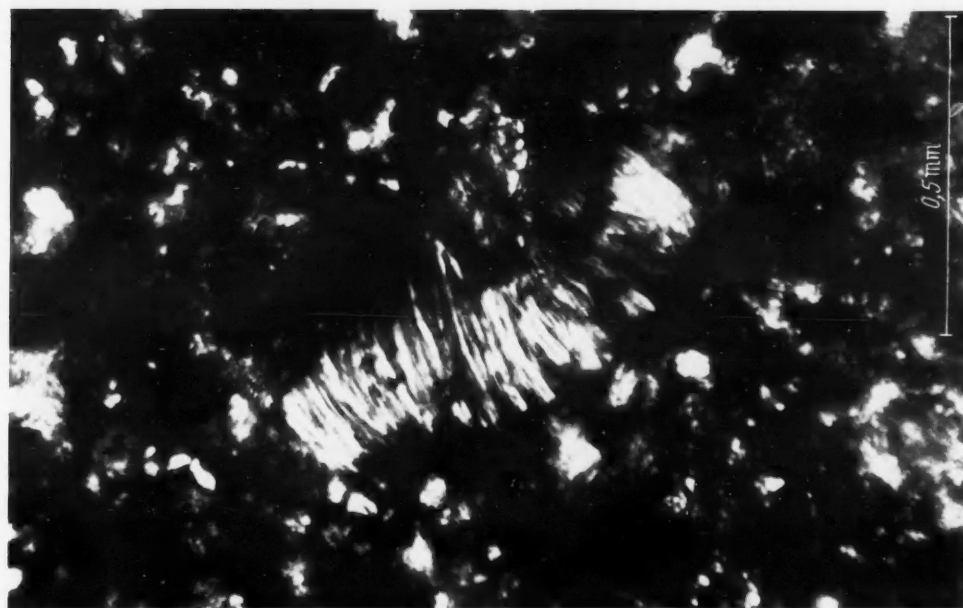


Abb. 10 u. 11. Im Sediment neugebildeter Kaolinit. ( $\times$  Nicols.)

doppelbrechenden Mineralien. Eine Isolierung der Kristalle aus dem Sedimentmaterial war wegen deren leichten Zerstörbarkeit nicht möglich, an Spaltstücken konnte jedoch die Lichtbrechung kleiner als 1,57 bestimmt werden.

Da röntgenographisch nur Illit und Kaolinit als Tonminerale gefunden wurden, kann nach der niedrigen Licht- und Doppelbrechung nur Kaolinit für diese Kristalle in Frage kommen.

Aus der Art des Auftretens und der Beschaffenheit der Kristalle (sehr leichte Zerstörbarkeit) geht eindeutig hervor, daß diese Kaolinitkristalle in situ gebildet worden sein müssen.

**b) Illit.** Nach den scharfen Röntgenreflexen liegt gut kristallisierter dioktaedrischer Illit vor.

Auffallend sind farblose, bis 1,5 mm große kurzprismatische Kristalle (Abb. 12), die gewisse Ähnlichkeit mit den beschriebenen Kaolinitkristallen

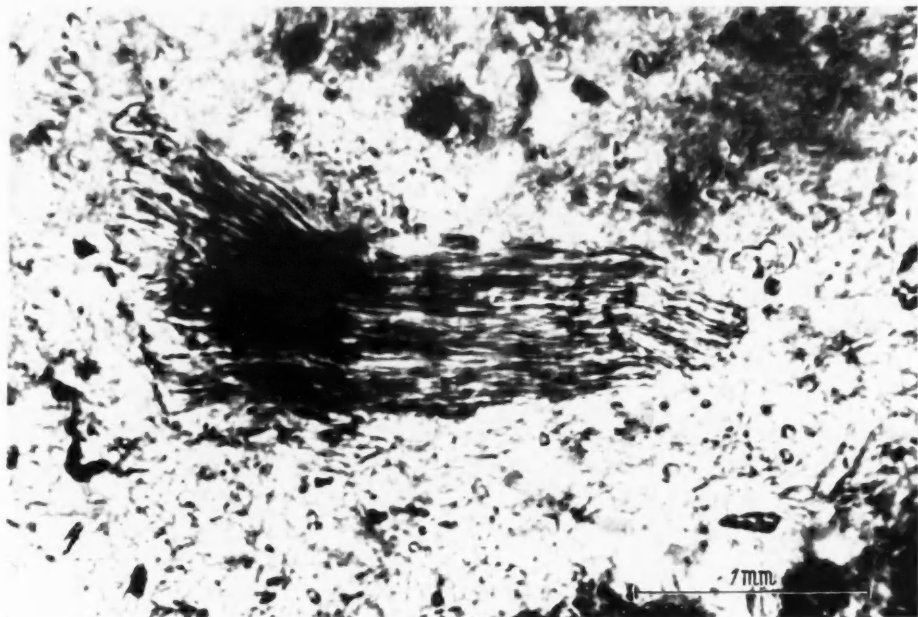


Abb. 12. Authigener Hydromuskovit

haben, sich jedoch in wesentlichen Punkten von diesen unterscheiden: Licht- und Doppelbrechung sind bedeutend höher und die den Kristall aufbauenden Lamellen wesentlich dünner als beim Kaolinit. Häufig beobachtet man ein fächerförmiges Aufblättern der Lamellen. Senkrecht zur Prismenzone hat das Mineral das Aussehen eines pseudohexagonalen Glimmers. Optischer Charakter: Zweiachsig positiv,  $2V_x$  etwa  $30^\circ$ . Die Höhe der Doppelbrechung liegt bei 0,03—0,04. Für die Lichtbrechung wurden Werte zwischen 1,56 und 1,59 in der Richtung  $n_z$  gefunden.

Nach den optischen Eigenschaften liegt Hydromuskovit vor. Die Kristalle gleichen völlig dem von NORIN<sup>11</sup> in Sedimenten des zentralen Mittelmeers beobachteten authigenen illitischen Glimmer.

**c) Analcim.** Die Ausbildung der Röntgenreflexe lassen auf gut kristallisierten Analcim schließen.

Der Entstehung nach müssen zwei verschiedene Analcim-Arten unterschieden werden:

$\alpha$ ) Aus der Zersetzung von vulkanischem Glas entstanden.

$\beta$ ) Durch Pseudomorphisierung von Leucit gebildet.

ad  $\alpha$ ) Die Neubildung von Analcim (und anderen Zeolithen) aus vulkanischem Material ist in der Natur weit verbreitet, ein Vorgang, der sich im Laboratorium leicht darstellen läßt (vgl. S. 11).

DEFFEYES<sup>2</sup> kommt in seinen Untersuchungen über Zeolithe in Sedimentgesteinen zu dem Schluß, daß die häufigste Vergesellschaftung der Zeolithe die mit vulkanischem Glas ist. Aus Mittelmeer-Sedimenten hat bereits NORIN<sup>13</sup> Analcim beschrieben: „Analcite seems to be of common occurrence in the volcanic layers.“

ad  $\beta$ ) Die Tuffe der jüngeren Ausbruchperioden des Vesuvs sind sehr reich an Leucit-Einsprenglingen. Daneben konnte Leucit auch in den Tuffen der 1. Phlegräischen Periode gefunden werden (MÜLLER<sup>10</sup>). Die Sedimente des Golfgebietes weisen daher fast immer einen wesentlichen Leucitgehalt auf.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß ein Teil des Leucits völlig frisch ist, ein anderer Teil der meist idiomorphen Leucitkristalle ist teilweise bis völlig analcimisiert.

Enthalten Sedimentproben aus dem Golfgebiet reichlich Leucit, so ist auch deren Analcimgehalt höher als in vergleichbaren leucitfreien oder -armen Sedimenten.

### *3. Die Einsprenglinge der Tuffe*

Die in den Tuffen hauptsächlich enthaltenen Einsprenglinge von Sanidin, Plagioklas, diopsidischem Augit, Ägirinaugit, Magnetit und Biotit (vgl. MÜLLER<sup>9</sup>) zeigen keinerlei Zersetzungserscheinungen. Lediglich der Leucit wurde mehr oder weniger durch die Einwirkung des Meerwassers (Austausch von K gegen Na) in Analcim überführt.

Nicht erklärlich ist die Tatsache, daß Leucit in tieferen Sedimentteilen häufig weniger analcimisiert als in den obersten Sedimentschichten ist, eine Relation zwischen der Dauer der Einwirkung des Meerwassers und dem Grad der Analcimisierung also nicht besteht. Eventuell üben in den Sedimenten zirkulierende Lösungen eine „konservierende“ Wirkung auf den Leucit aus.

### **III. Die chemischen Veränderungen bei der Verwitterung der Tuffe**

Faßt man die bisher beschriebenen Umwandlungsvorgänge und Veränderungen an der Glassubstanz der rezenten Sedimente des Golfes von Neapel zusammen, so kommt man zu folgendem Bild: Das vulkanische Glas wird durch das Meerwasser je nach Korngröße mehr oder weniger stark in Quarz (+ Chalcedon + Opal), Kaolinit und Analcim umgewandelt. Von den Einsprenglingen wird nur der Leucit zum Teil in Analcim pseudomorphosiert. Ein Teil der neugebildeten Mineralien ist sicherlich durch das Meerwasser gelöst und dem Sediment entzogen worden oder an anderer Stelle und in anderer Form wieder im Sediment zur Abscheidung gekommen (Quarz- und Chalcedonaggregate, authigene Kaolinit- und Hydromuskovitkristalle).

Vergleicht man den chemischen Bestand der Sedimentproben 66 und 52 mit der chemischen Zusammensetzung des unveränderten vulkanischen Glases, so ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede (Tabelle 8): Starke Anreicherung

Tabelle 8. *Chemischer Vergleich der Sedimentproben 66 und 52 mit Obsidianen der Phlegräischen Felder (9 Anal. NORIN<sup>13</sup>) und des Vesuv-Gebietes (2 Anal. NORIN<sup>13</sup>)*

	Anteil-%				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
Sedimentprobe 66 . . .	52,1	29,4	5,4	3,7	4,1
Sedimentprobe 52 . . .	52,6	27,9	2,4	4,8	3,9
Obsid. Phlegr. Felder . .	53,4	18,5	5,0	7,6	1,1
Obsid. Vesuv . . . . .	54,2	21,6	6,3	7,8	2,4

Karbonatfrei

des Tonerdegehaltes und des chemisch gebundenen Wassers bei starker Abnahme der Alkalioxyde in den Zersetzungsprodukten. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt hat sich nur unwesentlich verändert.

Da das Meerwasser selbst nicht als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lieferant in Frage kommt, kann das Anwachsen des Tonerdeanteils nur eine relative Zunahme darstellen, die auf Kosten anderer, ins Meerwasser abgewanderter Komponenten, vonstatten ging.

Bei neugebildetem Quarz und Chalcedon in den Sedimenten ist eine derartige Abwanderung erwiesen (Abnahme des Quarzgehaltes in der feinstkörnigen Fraktion kleiner als 2  $\mu$  und Abnahme des Quarzgehaltes mit zunehmender Sedimentbedeckung = längerer Einwirkung des SiO<sub>2</sub>-untersättigten Meerwassers (vgl. Abschnitt D, II, 1), bei den Alkalien ist eine teilweise bis völlige Wegfuhr bei allen Verwitterungsvorgängen bekannt, die unter Mitwirkung des Wassers als Lösungsmittel vor sich gehen.

Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt der umgewandelten glasigen Tuffe stellt den stabilsten, wohl am wenigsten veränderten Anteil des ehemaligen Glases dar.

In einer folgenden Arbeit soll auf den Chemismus der rezenten Sedimente noch näher eingegangen werden.

### E. Mineralneubildungen in den Tuffen der Golfumrandung

Wenn bisher von der Voraussetzung ausgegangen wurde, daß die den Golf umrandenden vulkanischen Gesteine und Hauptlieferanten für das Sedimentmaterial im Golf keine Zersetzungserscheinungen aufweisen, trifft dies sicher für die Mauptmasse der am Ufer anstehenden Vulkanite zu. Die Ausnahmen sollen im folgenden kurz besprochen werden.

#### I. Durch Meerwasser veränderte Tuffe

In anstehenden Tuffen, die unmittelbar an den zahlreichen Steilufern am Meer entnommen wurden, zeigen zum Teil die gleichen Umbildungen der Glassubstanz, wie sie in den marinen Sedimenten selbst angetroffen und in den vorhergegangenen Abschnitten beschrieben wurden. Es wurden Quarzgehalte bis max. 2,8% festgestellt.

In dem vom Meerwasser dauernd (anstehende Tuffe unter dem Wasserspiegel) oder zeitweilig (Bereich Ebbe-Flut, Brandung, Hochwasser usw.) bedeckten Tuff-Felsen setzt so bereits der chemische Verwitterungsprozeß frühzeitig ein, der nach der mechanischen Zerstörung der Tuffe im Meeressediment in weit stärkerem Maße fortschreiten kann.

## II. Quarzneubildung durch Solfataren-Einwirkung

Im gesamten vulkanischen Golfgebiet sind Solfataren weit verbreitet, bekanntestes Beispiel selbst ist „die“ Solfatara bei Pozzuoli.

Der Tuff ist an den Austrittsstellen der Dämpfe und Lösungen stark gebleicht und enthält sehr häufig Alunit als Neubildungsprodukt aus der Reaktion der schwefelhaltigen Solfataren mit der kalireichen Glassubstanz der Tuffe. Am N- und NW-Hang des Mte. Epomeo (Ischia) treten lokal Lagen aus nahezu reinem Alunit auf, die auf diese Weise gebildet wurden (NORIN<sup>13</sup>).

Bei der Alunitisierung der glasigen Tuffe werden große Mengen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  frei, die in der Bildung von Tonmineralien und freiem  $\text{SiO}_2$  resultieren. Röntgenographisch konnten in derartig alunitisierten Tuffen bis zu 7,3% feinstkörniger Quarz (+ Chaledon) neben Kaolinit und geringen Mengen Montmorillonit nachgewiesen werden.

Werden derartige Tuffe ins Meer abgetragen, können örtlich sehr geringe Erhöhungen des Quarz- und Tonmineralbestandes auftreten.

Da Solfataren häufig auch auf dem Meeresgrund austreten, besonders in Festlandsnähe, kommen sie mit den dort abgelagerten Sedimenten in Berührung und sicherlich auch in Reaktion.

Die Sedimentproben 52 (bei Procida) und 56 (SE von Ischia) zeigen als einzige Sedimentproben des Golfes einen röntgenographisch nachweisbaren Alunitgehalt und einen Quarzanteil, der entsprechend der normalen Abhängigkeit von Quarzgehalt und Korngröße zu hoch ist, was deutlich in der graphischen Darstellung der Abb. 6 zum Ausdruck kommt.

Wir möchten annehmen, daß diese Erhöhung des Quarzgehaltes bei gleichzeitig auftretendem Alunit durch solfatarische Einwirkung hervorgerufen wurde.

So ist die Lage der Probe 52 geradezu prädestiniert für das Vorhandensein postvulkanischer Erscheinungen: Die Probe liegt genau im Zentrum eines untermeerischen Kraters, dessen westlicher Kraterwall noch aus dem Meer herausragt und einen Teil der Küste Procidas bildet.

Bei Probepunkt 56 ist die Lage ähnlich: Der Entnahmepunkt liegt an der SE-Flanke einer untermeerischen Aufwölbung, der Ischia-Bank, die wohl ebenfalls einen untermeerischen Vulkanbau darstellt.

Bemerkenswert ist noch, daß die Probe 52 zusätzlich elementaren Schwefel führt, zusammen mit Alunit eine typische Paragenese für solfatarische Zersetzung.

## III. Der napolitanische gelbe Tuff

Der im Bereich der Phlegräischen Felder auftretende „napolitanische gelbe Tuff“ (tufo giallo napolitano) aus der 2. phlegräischen Periode nimmt unter den Tuffablagerungen des Golfgebietes eine Sonderstellung ein: Die Glassubstanz der Tuffe ist teilweise in ein Gemisch von Herschelit (K-reicher Chabasit), Montmorillonit und ein dem Hydrobiotit nahestehendes Tonmineral umgewandelt (NORIN<sup>12</sup>). Vom Verfasser konnten in einzelnen Tuffproben auch sehr geringe Mengen (bis 1,8%) Quarz röntgenographisch nachgewiesen werden. Dies war theoretisch zu erwarten, da die Neubildungsprodukte  $\text{SiO}_2$ -ärmer als das unzersetzte Glas sind, wenn auch in geringerem Maße als bei der Umwandlung der Tuffe durch das Meerwasser\*.

\* Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ -Molverhältnis beträgt beim Chabasit und Montmorillonit 1:4.



NORIN<sup>12</sup> vergleicht die Bildungsweise des gelben Tuffs mit der Palagonitisierung der Sideromelane, „d. h. Zersetzung von glühheißem vulkanischem Glas durch hydrochemische Reaktionen“. Nach RITTMANN ist der napolitanische gelbe Tuff in Form von nuées ardents abgelagert worden.

In den Sedimenten des Golfes von Pozzuoli und dessen unmittelbarer Nachbarschaft ist Herschelit besonders in den größeren Kornfraktionen nachweisbar, geringe Montmorillonitgehalte lassen sich ebenfalls auf die gelben Tuffe zurückführen. Der sehr geringe Quarzgehalt dürfte zu keiner wesentlichen Erhöhung des Quarzanteils der Sedimente geführt haben.

### Literatur

- <sup>1</sup> CAROZZI, A. V.: Microscopic sedimentary petrography. New York and London: J. Wiley & Sons 1960.
- <sup>2</sup> DEFFEYES, K. S.: Zeolites in sedimentary rocks. *J. Sedim. Petr.* **29**, 602 (1959).
- <sup>3</sup> DiPIAZZA, J. J., A. J. REGIS and L. B. SAND: Formation of zeolites by the alteration of a volcanic glass by alkaline solutions. *Geol. Soc. Amer.*, 1959 Ann. Meet., 31 A.
- <sup>4</sup> ENGELHARDT, W. v.: Möglichkeiten der quantitativen Phasenanalyse von Tonen mit Röntgenstrahlen. *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **81**, 374 (1959).
- <sup>5</sup> ENGELHARDT, W. v., u. S. HAUSSÜHL: Röntgenographische Phasenanalyse grobkristalliner Gesteine. *Chem. d. Erde* **20**, 155 (1960).
- <sup>6</sup> GRIM, R. E., R. H. BRAY and W. F. BRADLEY: The mica in argillaceous sediments. *Amer. Mineralogist* **22**, 813 (1937).
- <sup>7</sup> HIRSCH, H., u. W. DAWIHL: Die Einwirkung von Phosphorsäure auf keramische Rohstoffe sowie gebrannte Erzeugnisse und ein neues Verfahren der rationellen Analyse von Tonen. *Ber. dtsh. keram. Ges.* **13**, 54 (1932).
- <sup>8</sup> MÜLLER, G.: Ein neues Tonsteinvorkommen in den mittleren Essener Schichten. *Bergbau Rdsch.* **3**, 365 (1951).
- <sup>9</sup> MÜLLER, G.: Die rezenten Sedimente im Golf von Neapel. 1. Die Sedimente des Golfes von Pozzuoli. *Geol. Rdsch.* **47**, 117 (1958). — *Pubbl. Staz. zool. Napoli* **31**, 1 (1959).
- <sup>10</sup> MÜLLER, G.: Das Vorkommen leucitführender Gesteine in den Phlegräischen Feldern (Neapel). *Naturwissenschaften* **47**, 253 (1960).
- <sup>11</sup> NORIN, E.: Occurrence of authigenous illitic mica in the sediments of the central Tyrrhenian sea. *Bull. geol. Inst. Univ. Upsala* **34**, 279 (1953).
- <sup>12</sup> NORIN, E.: The mineral composition of the Neapolitan yellow tuff. *Geol. Rdsch.* **43**, 526 (1955).
- <sup>13</sup> NORIN, E.: The sediments of the central Tyrrhenian sea. *Rep. Swed. Deep-Sea Exped.*, VIII, Sediment cores from the Mediterranean sea and the Red sea No 1, 1958.
- <sup>14</sup> RADZIEWSKI, O. E.: Die Mineralfacies der Sedimente des Kapverden-Beckens. *Wiss. Ergebn. der dtsh. atlant. Exped. Meteor. III*, Teil 3, S. 262, 1937.
- <sup>15</sup> RITTMANN, A.: Vulkane und ihre Tätigkeit. Stuttgart: Ferdinand Enke 1960. Weitere Literaturangaben von RITTMANN u. Mitarb. s. bei MÜLLER<sup>9</sup> und NORIN<sup>13</sup>.
- <sup>16</sup> STACH, E.: Vulkanische Aschenregen über dem Steinkohlenmoor. *Glückauf* **1950**, 41.
- <sup>17</sup> SUDO, T., and M. MATSUOKA: Crystallization of volcanic glass by alkali-solution. *J. Miner. Japan* **3** 514 (1958).
- <sup>18</sup> SUDO, T., and M. MATSUOKA: Artificial crystallization of volcanic glass to sodalite and a zeolite structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 1 (1959).
- <sup>19</sup> WEISKIRCHNER, W.: Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung der Phasen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. *Rend. Soc. Mineral. italiana* **16**, 363 (1960).

Dr. GERMAN MÜLLER,

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelmstr. 56

Aus den Mineralogischen Anstalten der Universität Göttingen

## Einschlüsse in Suttroper Quarzen

Von

SIGMUND KORITNIG

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Dezember 1960)

**Zusammenfassung.** Es wurde festgestellt, daß die Einschlüsse in den Suttroper Quarzen entgegen den bisherigen Angaben in der Literatur nicht aus Calcit und Pyrit, sondern aus Anhydrit und Kupferkies bestehen. Der Anhydrit ist orientiert eingewachsen. Mögliche Genesen werden diskutiert.

Die modellartig ausgebildeten „hexagonalen“ Quarzkristalle von Suttrop bei Warstein sind ein wohlbekanntes Objekt vieler mineralogischer Sammlungen. BÖMER<sup>3</sup> hat sie seinerzeit eingehend untersucht und insbesondere die Kristallformen und den sehr komplizierten Zwillingsbau beschrieben. Über die Einschlüsse schreibt er:

„Die Quarze sind ungeheuer reich an Einschlüssen von Kalkspat, derart, daß selbst die klarsten Krystalle bei der Prüfung im polarisierten Licht erst im Dünnschliff gut auslöschen.

Die Kalkspatblättchen finden sich namentlich zahlreich auf den Grenzen der Kappen und bilden in Schliffen  $\perp c$  schmale Streifen parallel dem Umriß des Sechsecks. Neben diesen sind auch vielfach große, mit der Lupe wahrnehmbare Einschlüsse von Eisenkies vorhanden. Den auf den Grenzen der Kappen zahlreich sich findenden Hohlräumen verdanken die meisten Krystalle ihre weiße Farbe.“

Bei der Durchsicht von Material, das von mir im Sommer 1960 an der „alten Vogelstange“ — man vergleiche auch OBENAUER<sup>4</sup> und d. k.<sup>6</sup> — gesammelt worden ist, stellte ich fest, daß die darin enthaltenen Einschlüsse nicht mit den von BÖMER<sup>3</sup> gemachten Angaben übereinstimmen.

An Dünnschliffen parallel der c-Achse bzw. an Pulverpräparaten wurden die optischen Daten des Einschlufsminerals bestimmt:  $n_x = 1,57$ ;  $n_y = 1,61$  ( $n$  Einschlufs also immer größer als  $n$  Quarz), Doppelbrechung  $+0,044$ ,  $2 V_y$  etwa  $40^\circ$ , Auslöschung gerade, Spaltbarkeit rechtwinklig. Daraus geht hervor, daß es sich keinesfalls um Calcit, sondern nur um *Anhydrit* handeln kann. Ähnlich aussehender Baryt oder Cölestin scheiden schon wegen deren merklich geringerer Doppelbrechung (0,012 bzw. 0,009) aus. Eine Röntgen-Pulveraufnahme bestätigte diesen Befund.

Im einzelnen handelt es sich um etwa 0,1—0,3 mm messende, dicktafelige bis stengelige Formen (vgl. Abb. 1 u. 2), die größtenteils orientiert eingewachsen sind. Darauf wird noch weiter unten eingegangen. Nach einer Sulfatbestimmung betrug der Anhydrit-Anteil in einem Quarzkristall durchschnittlichen Anhydritgehaltes 2,8 Gew.-%.

Die weitere mikroskopische Durchsicht auch von altem Material aus der Göttinger Instituts-Sammlung ergab, daß in allen untersuchten Kristallen die Einschlüsse immer nur aus Anhydrit bestehen. Kalkspat findet sich nur äußerst spärlich.



Bei vorsichtiger Herstellung der Dünnschliffe bleiben die Anhydriteinschlüsse fast vollständig erhalten. Auch mit der Rehwaldschen Schleifmaschine hergestellte Anschliffe haben nur wenige Ausbrüche, und praktisch alle erhalten gebliebenen Einschlüsse erweisen sich immer als Anhydrit. Mit dem Erzmikroskop

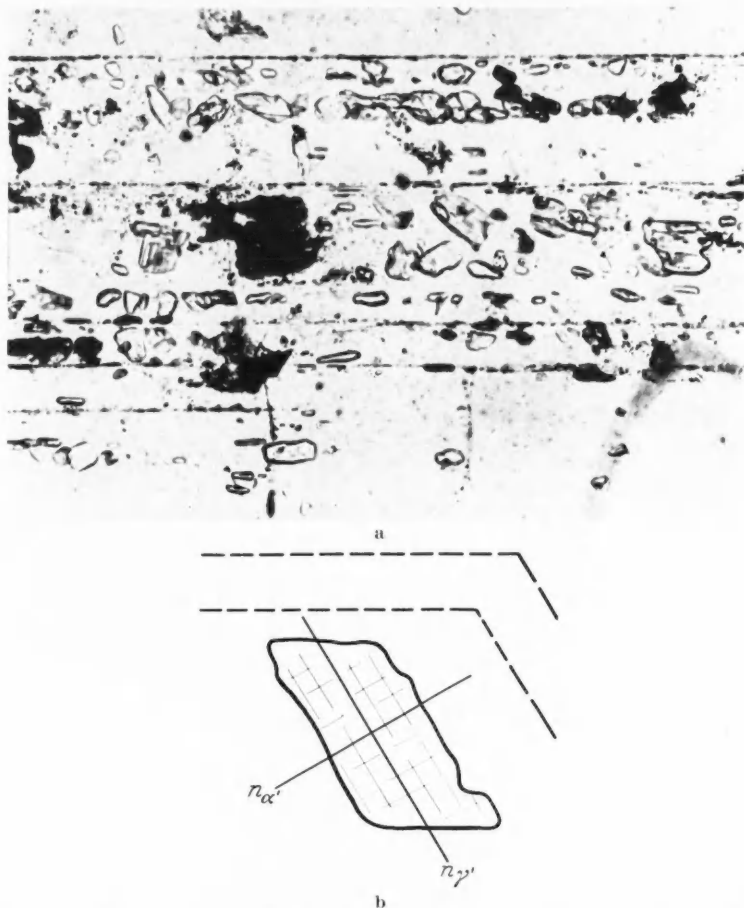


Abb. 1a und b. Quarzkristall von Suttrop mit Anhydriteinschlüssen. Dünnschliff parallel (0001) mit Anwachszonen nach (10 $\bar{1}$ 0). Ein Polarisator, Vergr. 87fach. Richtung des Quarzwachstums von unten nach oben. Optische Orientierung:  $n_{\gamma'}$  im Anhydrit größtenteils von rechts unten nach links oben (vgl. Schema Abb. 1b)

oder auch mit dem Durchlichtmikroskop bei in Anethol ( $n = 1,556$ ) eingebetteten Kristallen kann man außerdem sehr gut in das Kristallinnere blicken. Man sieht dann, daß die im Inneren liegenden einzelnen Kappenzonen mit einem ganzen Rasen von Anhydritkriställchen durchwachsen sind. Praktisch finden sich keine Hohlräume daneben, so daß die weiße Farbe solcher Quarze nicht auf das Vorhandensein von Hohlräumen, sondern auf den Gehalt von Anhydrit zurückzuführen ist.

Auch die milchweißen bis Faustgröße und mehr erreichenden Quarzkristall-Aggregate der „alten Vogelstange“ zeigen, wie die Einzelquarze von dort, gleiche Anhydriteinschlüsse.

Kalkspat findet sich in allen untersuchten Kristallen, wie schon erwähnt, nur sehr spärlich. Entweder sind es Einschlüsse ganz im Kern der Kristalle, zum Teil zonar angeordnet, oder sekundär ausgefüllte Risse, seltener Löcher herausgelösten Anhydrits. Zuweilen findet man aber auch einige Millimeter lange wohl ausgebildete, steile Kalkspatskalenoeder eingewachsen vor.

Die Untersuchung des anstehenden Kalksteins von der alten Vogelstange zeigt, daß die darin zahlreich enthaltenen mikroskopisch kleinen Quarzkriställchen (um 0,3 mm lang) voll von oft zonar angeordneten Kalkspateinschlüssen, aber ohne Anhydrit, sind. Ein in einem solchen Handstück befindlicher größerer, etwa

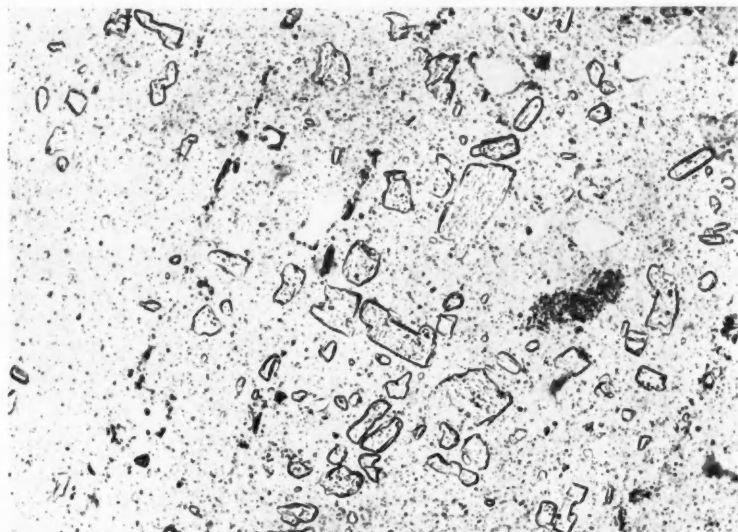


Abb. 2. Quarzkristall von Suttrop mit Anhydriteinschlüssen. Dünnschliff parallel [0001] mit Anwachszonen von (10 $\bar{1}$ 1). Ein Polarisator, Vergr. 87fach. Richtung des Quarzwachstums von rechts unten nach links oben. Optische Orientierung:  $n_y$  senkrecht zu den Anwachsstreifen

15 mm langer Quarzkristall, der den einzeln gefundenen Suttroper Quarzen entspricht, war wieder wie üblich voll von Anhydrit. Im Kalkstein selbst konnte auch nach sorgfältiger Durchmusterung außerhalb des Quarzes kein Anhydrit gefunden werden.

Schon BÖMER<sup>3</sup> wies darauf hin, daß die „Kalkspatblättchen“ in Schliffen senkrecht zur  $c$ -Achse „schmale Streifen parallel dem Umriß des Sechsecks“ bilden. Aber nicht nur in Schliffen parallel (0001), auch in solchen parallel (10 $\bar{1}$ 0) fällt die bei einer großen Anzahl von Anhydriteinschlüssen vorherrschende Regelung sofort auf (man vergleiche z. B. Abb. 1 und 2).

Aus der Lage der optischen Indikatrix ist ersichtlich, daß vornehmlich die Fläche (100) Anhydrit // (10 $\bar{1}$ 1) Quarz liegt. Sehr viel seltener, trotzdem aber wohl nicht zufällig, kann man auch eine Orientierung // (0001) des Quarzes beobachten. Ein Teil der Anhydrite liegt aber sicherlich auch vollkommen unorientiert im Quarz.

Die Verwachsung // der Rhomboederfläche ist verständlich, da  $b_0$  (6,97 Å) und  $c_0$  (6,98 Å) Anhydrit fast der Gitterperiode in Richtung [2132] auf (1011) Quarz (7,3 Å) entspricht. Die Abweichung  $\Delta$  beträgt +4,6%. In Abb. 10 der

Arbeit SEIFERT u. Mitarb.<sup>19</sup> entspricht es dem Sauerstoff-Abstand  $I'-I''$ . Es handelt sich im Sinne von NEUHAUS<sup>12</sup> um eine azimuthal-eindimensionale Orientierung. Auf (0001) beträgt die geringste Abweichung — 16,3 %, so daß das Auftreten dieser Verwachsung vielleicht gerade noch verständlich wird.

Soweit von außen mit dem Binokular sichtbar, enthielten etwa 15 % der Kristalle von der alten Vogelstange neben dem Anhydrit noch kleine Erzeinschlüsse. BÖMER<sup>3</sup> hat sie damals mit der Lupe für Eisenkies gehalten. Nach der erzmikroskopischen Untersuchung erwiesen sich aber alle Erzeinschlüsse als

Kupferkies. Andere Erzbeimengungen wurden nicht beobachtet. Es sind kleine bis etwa 1 mm messende sphenoidische Kriställchen oder aus mehreren Teilindividuen bestehende, zum Teil in Zwillingstellung befindliche Kristallaggregate. In einem Falle wurde beobachtet, daß der Kupferkies einen Anhydritkristall umschloß.

In der Tabelle sind noch die Spurengehalte eines Suttroper und eines Pforzheimer Stink-Quarzes — über den zum Schluß noch einige Angaben gemacht werden — zusammengestellt.

Tabelle. Spurenelemente (nach K. H. WEDEPOHL)\*

Element	Suttrop, alte Vogelstange	Dietlingen bei Pforzheim
Zn	~ 50 ppm	< 10 ppm
Mn	28 ppm	18 ppm
Sr	~ 80 ppm	~ 100 ppm
Pb	< 10 ppm	20 ppm
Al	100 ppm	100 ppm
Ni	≤ 10 ppm	≤ 10 ppm
Cu	20—30 ppm	~ 3 ppm
Mg	6 ppm	(1/2 %)
Anhydrit- gehalt	2,8 Gew.-%	7,0 Gew.-%

\* Herrn Kollegen Doz. Dr. K. H. WEDEPOHL möchte ich auch hier für die bereitwillige Bestimmung der Spurenelemente sehr danken.

Danach haben die Suttroper Quarze gegenüber den Pforzheimer Quarzen für die Elemente, die im wesentlichen mit dem Anhydrit gehen sollten, auf ihn bezogen, etwa das 40fache an Zn, das 4fache an Mn und das 2fache an Sr, aber nur  $\frac{1}{3}$  an Pb. Bezogen auf den Quarzgehalt sind Al und Ni bei beiden gleich. Im Suttroper ist außerdem das 8fache an Cu (Kupferkies) enthalten und im Pforzheimer etwa  $\frac{1}{2}$  % Mg infolge kleiner Einschlüsse von Dolomitrhomboedern.

Insgesamt können wir an den „Suttroper“ Quarzen feststellen: 1. Sie sind durch Blastese im Kalkstein (Stringocephalenkalk, Flinz) oder in ihn durchsetzenden Gängen in deren Kalkspat- oder eventuellen Letten(?) -Füllung ausgesproßt. 2. Anfangs wird zum Teil Kalkspat eingeschlossen; gleichzeitig oder später, insbesondere wenn es zu ausgesprochener Kappenbildung kommt, die ein Wachstum mit Unterbrechungen anzeigt, scheidet sich syngenetisch im wesentlichen Anhydrit, zuweilen aber auch Kupferkies oder ein Kalkspatskalenoder ab. Bemerkenswert ist dabei, daß nie Anhydritkristalle von einer Kappenzone in die andere wachsen. Auch beginnt ihr Wachstum praktisch nie direkt auf der etwas „verschmutzten“ Kappenfläche, sondern immer erst, wenn bereits etwas neue Quarzsubstanz abgeschieden worden ist.

In der Gegend von Radlinghausen (vgl. BÖMER<sup>3</sup>), etwa 22 km Luftlinie OOSO Suttrop und beim Gut Almerfeld (2 km nördlich Radlinghausen) finden sich in ganz ähnlicher geologischer Position wie in Suttrop, vielleicht in Verbindung mit dem dort anstehenden Erzgang (vgl. SCHRIEL<sup>18</sup>), ebenfalls beidseitig ausgebildete Quarze. Sie ähneln sehr denen von der alten Vogelstange und enthalten wie diese

zahlreiche Einschlüsse von Anhydrit. Es scheint sich also um eine in diesem Gebiet weit verbreitete und mit der Bildung dieser Quarze eng zusammenhängende Vergesellschaftung zu handeln. Proben eines etwa 57 km Luftlinie WWSW Suttrop liegenden Vorkommens (Hassley bei Hagen a. d. Lenne; vgl. BÖMER<sup>3</sup>), das sich — auch was die Erzgänge betrifft (vgl. SCHRIEL<sup>18</sup>) — in geologisch vergleichbarer Lage befindet, standen mir leider nicht zur Untersuchung zur Verfügung. Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß auch diese Quarzkristalle Anhydriteinschlüsse enthalten.

Zur Genese: In der geologischen Literatur finden sich mehrere Ansichten über die umstrittenen Fragen der Genese dieser Quarze. Auf DECHEN<sup>5</sup> zurückgehend, wird angenommen, daß die in diesem Gebiet auftretenden Verkiezelungserscheinungen eng mit den das Gebiet ehemals überlagernden, zum Teil ebenfalls verkiezelten Kreidesandsteinen zusammenhängen. Dies entspricht wohl der Vorstellung einer descendenten Entstehung, die in lateralsekretionären oder Verwitterungsvorgängen in den darüberliegenden Kreidesandsteinen ihren Ursprung hat. AHLBURG<sup>1</sup>, PAECKELMANN u. KÜHNE<sup>15</sup> vermuten ebenfalls Verwitterungsprozesse, und zwar die der jungkretazisch-tertiären Landoberfläche als Ursache.

H. SCHMIDT<sup>17</sup> weist auf den Zusammenhang mit in Längsspalten zirkulierenden Quellwässern hin. Er glaubt aber an deren Herkunft aus der Verwitterungsdecke, obwohl ihm die erhebliche Tiefe, bis zu der die Kieselsäure dabei hinabgeführt worden sein muß, auffällt. In letzter Zeit hat SCHRIEL<sup>18</sup> im Rahmen seiner Untersuchungen über die Blei-Zink-Vererzung dieses Gebietes sich ganz entschieden für eine ascendente Herkunft eingesetzt. Eines der Argumente, daß die nur wenige Kilometer von Suttrop entfernte Therme von Belecke Cu, Zn und Pb führt, scheint mir allerdings weniger als Beweis geeignet, da sie wie SCHRIEL<sup>18</sup> selbst angibt, auf einer Erzspalte hochkommt. Sie könnte die Metallgehalte ebenso gut sekundär aufgenommen haben.

Manches spricht für eine ascendente Herkunft. So kann die Vergesellschaftung von Quarz-Anhydrit-Kupferkies ohne weiteres einer Erzparagenese zugeordnet werden, da Anhydrit auch aus hydrothermalen Erzgängen z. B. von der Kanokagrube (KINOSHITA<sup>10</sup>) und der Cactus Mine (LINDGREN<sup>11</sup>) sowie als Einschuß in alpinen Kluftquarzen (KENNGOTT<sup>9</sup>, NIGGLI-PARKER-KOENIGSBERGER<sup>13</sup>) bekannt ist.

Aus den Beobachtungen an den Quarzen selbst kann man heute über die Bildung vielleicht schon folgendes sagen: Neben dem Quarz entstanden zeitweise gleichzeitig ein Sulfat, ein Sulfid und (oder) ein Karbonat. Das jeweilige Aufhören der Abscheidung des Anhydrits vor dem Ende einer Kappenzone scheint eng mit dem Bildungsmechanismus zusammenzuhängen. Der relativ hohe Zink-Gehalt der Quarze könnte ein Hinweis auf Teilnahme von Lösungen aus der Oxydationszone, in der eine Reihe von Bleizinklagerstätten liegen, sein, wobei die größere Mobilität des Zinks gegenüber dem Blei — vgl. WEDEPOHL<sup>20, 21</sup> — sich bemerkbar machen würde.

Es macht Schwierigkeiten, sich den Abscheidungsmechanismus allein von einer Quelle aus abzuleiten. Deshalb scheint mir die Annahme des Zusammenwirkens ascender und descendenter Lösungen vielleicht angebracht. Man könnte so z. B. annehmen, daß alkalische Lösungen, die zum Transport der

Kieselsäure notwendig sind und die auch den geringen Kupfer- und Sulfidgehalt führten, nach SCHRIEL<sup>18</sup> ascendent längs Spalten hochgestiegen sind. Die zur SiO<sub>2</sub>-Abscheidung notwendige Erniedrigung des  $p_H$ -Wertes könnte dem Hinzutreten sulfathaltiger, etwas Zn- und Mn-führender Lösungen aus der Oxydationszone zugeschrieben werden, und das Ca kann der unmittelbaren karbonatischen Umgebung entnommen werden. Auch der Rhythmus der Kappenbildung wäre daraus ableitbar.

Für eine weitere Klärung der Genese scheint es mir aber notwendig, noch genauere Daten über Auftreten und Verbreitung dieser schwebend gebildeten Quarze und ihre geologische Position zu sammeln.

Im Anhang sei noch erwähnt, daß auch die im mittleren Muschelkalk schwebend gebildeten „Pforzheimer Stinkquarze“ – man vergleiche HEYLIGENSTÄDT<sup>7</sup> –, wie ich in Dünnschliffen und röntgenographisch feststellen konnte, ebenfalls voll von Anhydriteinschlüssen sind. Nach einer Sulfatbestimmung enthalten sie etwa 7 Gew.-% Anhydrit. Ihr Spurenelementgehalt ist in der Tabelle mit aufgeführt. Im Gegensatz zu den Suttroper Quarzen liegen hier die Anhydriteinschlüsse größtenteils unorientiert im Quarz und bilden zum Teil ältere Strukturen des Gesteins ab. Wieweit hier der Anhydrit als echtes Relikt im Quarz, wie es z. B. ZSCHIMMER<sup>22</sup> von den Quarzen aus dem Rötgips von Jena annimmt, aufzufassen ist oder doch schon als umgelagertes Material, wurde im Detail nicht untersucht. Jedoch scheint, daß mindestens ein Teil der Anhydriteinschlüsse über die Lösung frisch ausgeschieden wurde. Allerdings kann man den CaSO<sub>4</sub>-Gehalt hier trotzdem unschwer auf salinaren Ursprung zurückführen, da Anhydrit aus dem Muschelkalk des dortigen Gebietes (vgl. z. B. HOHENSTEIN<sup>8</sup>) gut bekannt ist. Aber auch für diese Quarze gibt es ebenso Stimmen (CLEMM<sup>4</sup>, REIS<sup>16</sup>), die den SiO<sub>4</sub>-Gehalt nicht diagenetischen Vorgängen, sondern ascendenten Lösungen zuschreiben wollen.

### Literatur

- <sup>1</sup> AHLBURG, J.: Über das Tertiär und das Diluvium im Flußgebiet der Lahn. Jb. preuß. geol. Landesanst. **36**, H. 1 (1915).
- <sup>2</sup> BEHR, FR.: Über Dolomitisierung und Verquarzung in Kalken des Mitteldevons und Carbons am Nordrande des Rheinischen Schiefergebirges. Z. dtsh. geol. Ges. **67** (1915).
- <sup>3</sup> BÖMER, A.: Beiträge zur Kenntnis des Quarzes. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. **7**, 516–555 (1891).
- <sup>4</sup> CLEMM, W.: Diss. Freiburg 1909 n. Zit. in HOHENSTEIN<sup>8</sup>.
- <sup>5</sup> DECHEN, H. v.: Geologische und paläontologische Übersicht der Rheinprovinz und der Provinz Westfalen, S. 171. Bonn 1884.
- <sup>6</sup> d. k.: Die Quarzlagerstätten von Suttrop. Aufschluß **2**, 157 (1951).
- <sup>7</sup> HEYLIGENSTÄDT, K.-L.: Über bituminöse Quarze des mittleren Muschelkalkes im Randgebiet des nördlichen Schwarzwaldes. Aufschluß **9**, 49–57 (1958).
- <sup>8</sup> HOHENSTEIN, V.: Beiträge zur Kenntnis des mittleren Muschelkalkes und des unteren Trochitenkalkes am östlichen Schwarzwaldrand. Zbl. Mineral., Geol. Paläont. **643–649** (1911).
- <sup>9</sup> KENNGOTT, A.: Die Minerale der Schweiz, S. 26 u. 332. Leipzig 1866.
- <sup>10</sup> KINOSHITA: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., III. Ser. **1**, 203 (1921/23).
- <sup>11</sup> LINDGREN: Anhydrite as a gangue mineral. Econ. Geol. **5**, 522 (1910).
- <sup>12</sup> NEUHAUS, A.: Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. **29/30**, 136–296 (1950/51).
- <sup>13</sup> NIGGLI, P., J. KOENIGSBERGER u. R. L. PARKER: Die Mineralien der Schweizeralpen, S. 140 u. 149. Bd. 1, Basel 1940.

- <sup>14</sup> OBENAUER, K.: Über schwebend gebildete Quarze von Warstein im Sauerland. Aufschluß **5**, 178—185 (1954).
- <sup>15</sup> PAECKELMANN, W., u. F. KÜHNE: Erläuterungen zu Geologische Karte von Preußen Bl. Alme 1936, S. 32.
- <sup>16</sup> REIS, O. M.: Geogn. Jb. 1901 n. Zit. von HOHENSTEIN<sup>8</sup>.
- <sup>17</sup> SCHMIDT, HERMANN: Das Oberdevon-Culm-Gebiet von Warstein i. W. und Belecke. Jb. preuß. Geol. Landesanst. **41**, H. 2 (1920).
- <sup>18</sup> SCHRIEL, W.: Der Briloner Galmi-Distrikt. Z. dtsh. geol. Ges. **106**, 308—349 (1954).
- <sup>19</sup> SEIFERT, H., R. BUHL u. K.-F. SEIFERT: Feinstrukturelle Überlegungen zu Absorptionsvorgängen an Quarzgrenzflächen. Kolloid-Z. **141**, 146—159 (1955).
- <sup>20</sup> WEDEPOHL, K. H.: Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. Geochim. et Cosmochim. Acta **3**, 93—142 (1953).
- <sup>21</sup> WEDEPOHL, K. H.: Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. Geochim. et Cosmochim. Acta **10**, 69—148 (1956).
- <sup>22</sup> ZSCHIMMER, E.: Die Hiacinthen (Quarze) der Gypse des Röth bei Jena. Tschermaks mineral., petrograph. Mitt. **15**, 457—465 (1896).

Prof. Dr. SIGMUND KORITNIG,  
Mineralogische Anstalten der Universität Göttingen, Lotzestraße 16—18



Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen

## Mineralogische Untersuchungen an Sedimenten des Steinmergelkeupers und der Roten Wand aus der Umgebung von Göttingen

Von

WOLFRAM ECHLE

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Dezember 1960)

### Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung . . . . .	28
II. Geologische Übersicht . . . . .	28
III. Probennahme und Beschreibung der Proben . . . . .	29
IV. Aufbereitung . . . . .	31
V. Schlämmanalyse und Korngrößenverteilung . . . . .	33
VI. Untersuchungsmethoden . . . . .	35
VII. Mineralbestand . . . . .	35
VIII. Chemische Untersuchungen . . . . .	47
IX. Diskussion . . . . .	51
Zusammenfassung . . . . .	56
Literatur . . . . .	58

### I. Einleitung

Diese Arbeit setzt die Reihe der im letzten Jahrzehnt im Göttinger mineralogischen Institut durchgeführten sedimentpetrographischen Untersuchungen von Gesteinen der engeren und weiteren Umgebung Göttingens mit einem Beitrag über den mittleren Keuper fort.

### II. Geologische Übersicht

Man nimmt an, daß die Sedimente des mittleren Keupers im germanischen Becken während einer Zeit mit wechselnden kontinental-ariden und -fluviatilen und vielleicht auch marinen Sedimentationsbedingungen abgelagert wurden. Bunte Mergel wechsellagern mit Gipsschichten oder Sandsteinen oder Steinmergelbänken.

Tabelle 1. Einteilung des mittleren Keupers (Gipskeuper) bei Göttingen. (Nach TORNQUIST 1892)

C. Obere Abteilung: Steinmergelkeuper . . . . .	200—250 m
9. oberste dolomitische, helle Steinmergel, sehr schwankend . . . . .	
8. oberer Burgsandstein . . . . .	35 m
b) rote Sandsteinbänke . . . . .	13 m
a) rote Mergel mit grauem dolomitischem Arkosesandstein . . . . .	20 m
7. Stufe der oberen bunten Mergel = Heldburgstufe . . . . .	150 m
c) obere graue Mergel . . . . .	18 m
b) oberer Semionotussandstein, Steinmergel mit Corbula usw. . . . .	17 m
a) untere Heldburgstufe mit dem Heldburggipshorizont . . . . .	100 m
6. Äquivalente des Coburger Bausandsteins (?) . . . . .	20 m (?)
B. Mittlere Abteilung: Schilfsandstein und rote Wand . . . . .	40—60 m
5. rote Mergel mit festen Dolomitbänken (Horizont Beaumont) . . . . .	35 m
4. Schilfsandstein . . . . .	2—20 m
A. Untere Abteilung: Unterer Gipskeuper (Salzkeuper) . . . . .	180 m



Eine detaillierte stratigraphische Gliederung des mittleren Keupers für die Umgebung Göttingens wurde 1892 von TORNQUIST<sup>44</sup> gegeben (Tabelle 1).

Die Mächtigkeit der Sedimente ist bedeutend. Die tertiäre Einsenkung des Leinetalgrabens bewahrte sie vor der Abtragung. Größere Aufschlüsse sind allerdings selten.

Die folgenden Untersuchungen wurden an Sedimenten der oberen Abteilung des mittleren Keupers, des sog. Steinmergelkeupers (Tabelle 1, C 7—9), und an Ablagerungen durchgeführt, die zur „roten Wand“ zu zählen sind (Tabelle 1, B5).

### III. Probennahme und Beschreibung der Proben

Größere Profile im Steinmergelkeuper und der roten Wand waren im Gebiet Friedland—Elkershausen—Marzhausen—Reckershausen, etwa 15 km südlich Göttingen aufgeschlossen (Abb. 1). Andere Vorkommen bei und nördlich Göttingen beschränken sich auf kleine Wegeeinschnitte (z. B. Straße Bovenden-Parsen am Waldrand, Blatt Nörten; Einzelberg bei Großschneen, Blatt Reinhausen), alte, verwachsene Mergelgruben (z. B. Osthang des Hundeberges bei Buensen, Blatt Moringen) und größere Lesesteine (z. B. Westhang des Wienberges bei Moringen).

Im Dezember 1959 konnten auch im Stadtgebiet Göttingens einige Proben gesammelt werden, die durch Schachtarbeiten in der Gutenbergstraße zugänglich wurden.

Aus dem Gebiet der bearbeiteten Übertageaufschlüsse stand leider kein Material aus Tiefbohrungen zur Verfügung. Nur aus Gebieten weit nördlich Göttingen konnten Bohrproben in die Untersuchung einbezogen werden.

Von folgenden Aufschlüssen wurden von 1957—1959 Proben gesammelt und untersucht:

**1. Einschnitt an der Straße Reckershausen-Großschneen**, NW Reckershausen, Blatt Reinhausen, etwa 700 m vor dem Ortseingang Reckershausen, an der östlichen Straßenseite = Horizont der dolomitischen Arkosesandsteine bis an die Grenze zur oberen Heldburgstufe = unterer oberer Burgsandstein. Der Aufschluß entspricht ungefähr dem von TORNQUIST<sup>44</sup> angegebenen Profil vom „Wegeaufschluß an der Madeburg bei Friedland“.

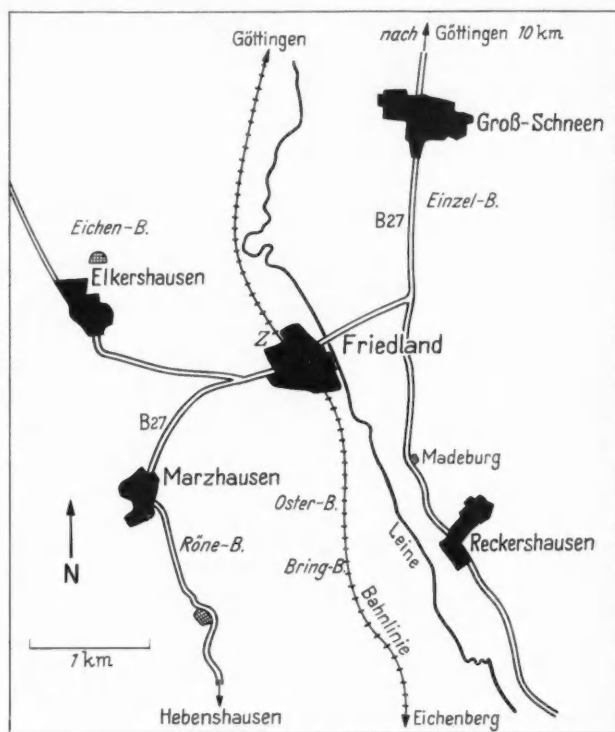


Abb. 1. Übersichtsskizze des Aufschlußgebietes

Das 7 m mächtig aufgeschlossene Profil besteht vorwiegend aus hellgrauen, blaugrauen und dunkelgrauen, zum Teil schiefrigen Dolomit-Mergeln\* neben harten, grauen Dolomitbänken und violettbraunen, rotbraunen und grünen Mergellagen. Die Schichten werden vertikal von Kalkspatadern durchsetzt.

Die bunten Dolomit-Mergel zerfallen bei Wassereinwirkung und mechanischer Beanspruchung in mm- bis cm-große, scharfkantige Stücke mit muscheligen Bruch, die schiefrig ausgebildeten Dolomit-Mergel in kleine weiche Splitter. Die harten Steinmergelbänke treten daher im Profil besonders deutlich hervor. Innerhalb der bunten Dolomit-Mergel wird eine Schichtung nur durch den plötzlichen oder auch allmählichen Farbübergang z. B. von rotbraun nach graugrün angedeutet. Das gleiche gilt auch für die anderen Aufschlüsse.

Fast alle in dieser Arbeit untersuchten Proben sind äußerst feinkörnig. Nur in den Proben M5 (Marzhausen) und E46 (Elkershausen) konnten schon mit der Lupe einige größere Mineralkörner festgestellt werden.

Folgende Proben wurden untersucht:

R30 dunkelgraue, harte Dolomitbank (Steinmergel)

R26 hellgrüner, tonig-weicher Mergel

R24u (= unten) grauer Dolomit-Mergel

R21 graugrüner Dolomit-Mergel

R17 dunkelgrauer, schiefriger Dolomit-Mergel

R8 dunkelgraue, harte Dolomitbank (Steinmergel)

## 2. Steinmergelbruch am Südfuß des Eichenberges bei Elkershausen (Blatt Reinhausen).

Die etwa 10 m mächtige Schichtfolge setzt sich aus rotbraunen, grünen und grauen Dolomit-Mergeln, einigen tonig-weichen Mergellagen und harten grauen Dolomitbänken (Steinmergel) zusammen und gehört nach TORNQVIST in die Stufe der oberen bunten Mergel.

Der Aufschluß besteht aus 2 Abbauen, von denen der östliche etwas tiefer angelegt ist.

Für die Untersuchung wurden folgende Proben ausgewählt:

E4a rot-violettbrauner, muscheliger brechender Dolomit-Mergel

E6 grüner, muscheliger brechender Dolomit-Mergel

E13 graue, harte Dolomitbank (Steinmergel)

E22 roter und grüner, tonig-weicher Mergel

E46 graugrüner, griesiger, muscheliger brechender Dolomit-Mergel

## 3. Mergelbruch an der Straße Marzhausen-Hebenshausen, 1 km SSE Marzhausen auf der rechten Straßenseite (Blatt Reinhausen).

Die Schichten gehören ebenfalls in die Heldburgstufe, doch konnte keine stratigraphische Korrelation zum Steinmergelbruch am Eichenberg festgestellt werden. Es sind 8 m rotbraune, grüne und graue Dolomit-Mergel und graue, tonig-weiße Mergel mit einer wulstig ausgebildeten, grauen Kalkbank aufgeschlossen.

Die untersuchten Proben:

M9 grauer, tonig-weicher Mergel

M8 graugrüner, muscheliger brechender Dolomit-Mergel

M6 grauer, tonig-weicher Mergel

M5 graue, wulstige Kalkbank

M2 grüner, muscheliger brechender Dolomit-Mergel

M1 rotbrauner, muscheliger brechender Dolomit-Mergel

## 4. Tongrube der Ziegelei Baumbach in Friedland. Diese Serie von roten und grünen tonig-weißen Mergeln und harten rotbraunen Dolomit-Mergeln gehört zur Stufe der „roten Wand“.

Einige Proben wurden schon von JASMUND<sup>26</sup> untersucht.

Nach technischen Eigenschaften werden in der Tongrube von den Arbeitern 3 Arten von weichen roten Mergeln unterschieden:

a) der sog. schwere Ton (dunkelrotbraun, mit harten Mergelstücken);

b) der sog. leichte Ton (ziegelrot);

c) der sog. fette Ton (dunkelrot, an der Nordecke).

\* Die Bezeichnung „Dolomit-Mergel“ bezieht sich nicht auf den CO<sub>2</sub>-Gehalt der Probe, sondern gibt nur Auskunft über das vorliegende Karbonat. In Proben, die nur als „Mergel“ bezeichnet werden, besteht das Karbonat aus Dolomit und Calcit. Nach dem CO<sub>2</sub>-Gehalt variieren die untersuchten Proben zwischen mergeligem Ton und Mergel (s. CO<sub>2</sub>-Analysen, Tabelle 10).

Mit diesen roten, weichen Mergeln wechsellagern, im Abstand von ungefähr 30 cm, die grünen, recht weichen Mergelbänke.

Die Abbauwand der Grube wird von Verwerfungen durchschnitten (Leinetalgraben-Randverwerfung).

Es wurden untersucht:

F1 „schwerer Ton“, dunkelrotbraun, Basis der Grubenwand, 15 m von der Südecke

F4 „leichter Ton“, ziegelrot

F5 hellroter, tonig-weicher Mergel, in Nestern zwischen grünen und dunkelroten Lagen

F6 „fetter Ton“ an der Nordecke der Grube, 4 m unter der Grasnarbe

F7 grüner, tonig-weicher Mergel, Nordecke, Zwischenbänke in F6, mit weißen Nestern von Quarz.

Neben diesen Übertageproben standen folgende Bohrproben zur Verfügung:

5. Von der Wintershall AG Proben aus der **Bohrung Bielefeld 1** (90—91 m). Davon wurden untersucht:

*Bi1a* rotbrauner, recht harter Dolomit-Mergel des Steinmergelkeupers

*Bi1b* dunkelgrauer, bröcklicher Dolomit-Mergel des Steinmergelkeupers.

6. Proben aus der **Bohrung Sterup-Steinfeld Z 1**, nordöstlich der Stadt Schleswig (Meßtischblatt Süderbrarup 1324), zur Verfügung gestellt von der Deutschen Erdöl AG und der Wintershall AG durch die freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Dr. W. SCHOTT (Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover).

Untersucht wurde die Probe

SS1724 dunkelgrauer Dolomit-Mergel des tieferen Steinmergelkeupers.

7. Proben aus der **Bohrung Eddesse 22** der Preußag. Zur Untersuchung kamen:

E909 stahlgrauer, splittiger Dolomit-Mergel des Steinmergelkeupers

E944 dunkelgrauer, splittiger Dolomit-Mergel des Steinmergelkeupers.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. HECHT, Herrn Dr. KEHRER und Herrn Dr. BREYER, die diese Bohrproben großzügigerweise zur Verfügung gestellt haben.

#### IV. Aufbereitung

Bei den tonig-weichen Mergeln wurde auf die Entfernung des Karbonats verzichtet und die Aufbereitung mit 0,01 n Ammoniak ohne vorhergehende andere chemische Behandlung durchgeführt.

Bei den zum Teil recht harten roten, grauen und grünen Dolomit-Mergeln und grauen Dolomiten mußte der Karbonatanteil unter möglicher Schonung der anderen Minerale, besonders der Tonminerale, auf chemischem Wege entfernt werden, damit eine Trennung in Korngrößenklassen möglich wurde. Deshalb wurde mit verdünnten Säuren und bei niedrigen Temperaturen gearbeitet und neben den Säuren ein Kationenaustauscher benutzt, der ein nur schwach saures  $p_H$  gewährleistete.

Es wurden verwendet:

4 molare Essigsäure,                      0,5 normale Salzsäure und  
4 %ige Monochloressigsäure,      Kationenaustauscher Amberlite IRC 50.

Einige Proben wurden in Parallelversuchen mit verschiedenen Säuren und dem Kationenaustauscher behandelt.

Alle Proben wurden zunächst in mm- bis cm-große Stücke vorgebrochen. Ein stärkeres mechanisches Zerkleinern wurde vermieden, um eventuell vorhandene größere Mineralkörner zu schonen.

**1. Aufbereitung mit Säuren.** Die mechanisch zerkleinerte Probe (15—30 g) wurde im Becherglas mit ungefähr 500 ml der jeweiligen Säure angesetzt. Das Ausgangs- $p_H$  lag bei Essigsäure und Monochloressigsäure etwa bei 2, bei Salzsäure etwas tiefer (1—2).

Die Verwendung von *Monochloressigsäure* wird von BECKMANN (in H. FREUND: Handbuch der Mikroskopie in der Technik<sup>2)</sup>) in Zusammenhang mit der Gewinnung von essigsäure-resistenten Fossilien vorgeschlagen: „Die als festes Salz erhältliche technische Säure wird mit der Probe und Wasser angesetzt und löst den Kalk unter Schonung aller in Phosphat, Silicium- oder Eisenverbindungen erhaltenen Substanzen. Die in der Literatur hierfür empfohlene Essigsäure ist dafür ungeeignet, da sie gering dissoziiert, mit Kalk und Ca-Azetat eine schwer-lösliche Komplexverbindung eingeht und wegen der schlechten Löslichkeit des Ca-Salzes nur in Verdünnung von 7–10% angewandt werden kann... Bei der Verwendung von Monochloressigsäure läßt sich dagegen nach BECKMANN<sup>1</sup> die Probe gleich mit der entsprechenden Menge Säure ansetzen.“

Bei den mit *Essigsäure* behandelten Proben mußte die Säure 2–3mal erneuert werden. Monochloressigsäure und *Salzsäure* brauchten meist nur einmal zugegeben zu werden.

Nach 14 Tagen (Monochloressigsäure) bis 3 Wochen (Salzsäure und Essigsäure) war die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet. Die Rückstände wurden auf einem Ultrafiltrationsgerät durch Membranfilter (mittel) säurefrei filtriert. Das Filtrat aller mit Säuren behandelten Proben blieb klar und farblos. Es wurde verworfen und nicht chemisch untersucht. Das Säure-unlösliche bestand aus feinem tonigem Material mit vielen bis mm-großen Körnern. Durch nasses Reiben mit dem Finger ließen sich die Proben noch weiter zerkleinern, aber auch nach 4stündigem intensivem Reiben blieben noch viele 20–200  $\mu\varnothing$  große Aggregate zurück. Der säurefreie Rückstand wurde mit 0,01 n NH<sub>4</sub>OH aufgenommen und in Kunststoff-Flaschen 200–300 Std in einer rotierenden Schüttelapparatur geschüttelt.

**2. Aufbereitung mit Kationenaustauscher Amberlite IRC 50.** Zur Entfernung des Karbonatanteils wurden einige Proben mit einem Kationenaustauscher behandelt. Verwendet wurde Amberlite IRC 50 mit Wasserstoff als austauschbarem Kation. Dieser Austauscher gehört durch die wirksame Carboxylgruppe RCOOH zum schwach sauren Typ seiner Art. Die Dissoziation der Carboxylgruppen wird vom pH-Wert, bzw. der H-Ionenkonzentration der äußeren Lösung bestimmt. Die Austauschfähigkeit in stark saurer Lösung ist gering, steigt aber mit dem pH an (SAMUELSON<sup>39</sup>). Außerdem nimmt die Dissoziation, unabhängig vom CO<sub>2</sub>-Gehalt, beim Erhitzen zu. Lösungsversuche an reinem CaCO<sub>3</sub> mit Amberlite IRC 50 bestätigten diese Temperaturabhängigkeit der Austauschfähigkeit.

Das Löslichkeitsprodukt von Calcit in reinem Wasser beträgt  $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \sim 10^{-8}$ , das von Dolomit liegt darunter.

Ein Angebot von H-Ionen (Amberlite) stört das Dissoziationsgleichgewicht des Calcits gleichzeitig zweifach:

- a) CO<sub>3</sub>-Ionen werden zu HCO<sub>3</sub>-Ionen verbraucht;
- b) gleichzeitig werden Ca-Ionen vom Austauscher aufgenommen.

Es wird weiterer Calcit in Lösung gehen, bis schließlich das gesamte Karbonat gelöst oder die Kapazität des Austauschers erschöpft ist.

RAY, GAULT u. DODD<sup>37</sup> arbeiteten bei ihren Versuchen mit Temperaturen von 70–85° C. Um aber die Tonminerale nicht unnötig höheren Temperaturen auszusetzen, wurde die Aufbereitung der eigenen Proben bei Zimmertemperatur ( $\sim 20^\circ$  C) und pH 5–6 der äußeren Lösung durchgeführt. Der Lösungsvorgang des Karbonats nahm dadurch längere Zeit in Anspruch.

Die vorgebrochenen Proben wurden zum Austauscher gegeben (etwa 20 g Probe auf 500 g Amberlite), dessen Korngröße zwischen 300 und 1000  $\mu\varnothing$  (50–20 mesh) lag. Bei pH 5–6 und Zimmertemperatur wurde in einem 2 Liter-Becherglas reichlich Wasser zugegeben und das Gemenge mit einem elektrischen Rührwerk dauernd in Bewegung gehalten. Nach einiger Zeit, die bei den einzelnen Proben verschieden war (10–60 Std), wurde die überstehende Suspension durch ein 200  $\mu\varnothing$ -Sieb dekantiert, der Austauscher sorgfältig vom noch nicht aufbereiteten Rest der Probe getrennt und mit 10%iger Salzsäure regeneriert. Die überschüssige Säure wurde mit destilliertem Wasser ausgewaschen und der Aufbereitungs-prozeß fortgesetzt. Die jeweils abdekantierte Suspension wurde nicht weiter behandelt.

Auf diese Weise wurden 4 Proben aufbereitet. Die Einwirkung des Austauschers dauerte, bei ungefähr gleicher Einwaage, 2–3 (M5 und E13),  $\sim 12$  (E4a) bzw.  $\sim 20$  Tage (R17). Die Zeiten für M5 und E13 entsprechen aber nicht vollständiger Aufbereitung. In beiden Proben blieben noch beträchtliche Mengen von Gesteinsstücken  $> 200 \mu\varnothing$  zurück (s. Korngrößen-verteilung).

RAY, GAULT u. DODD<sup>37</sup> und LLOYD<sup>34</sup> (IRC 120, H<sup>+</sup>-Form) geben für ihre Versuche viel kürzere Zeiten an. Der Grund und Unterschied liegt wohl darin, daß RAY u. Mitarb. mit künstlichen Mischungen von Kalk, Dolomit, Quarz und Ton, also nicht verkitteten, feinkörnigen Einzelmineralen und bei bedeutend höheren Temperaturen arbeiteten und LLOYD sehr weiche Kreidekalke benutzte.

**3. Aufbereitung mit Ammoniak.** Die tonig-weichen Mergel wurden ohne Entfernung des Karbonats nach der Normalmethode von ODEN in 0,01 n NH<sub>4</sub>OH zunächst aufgeweicht, mit einem harten Pinsel zerdrückt, mit dem Finger zerrieben und in Polyäthylenflaschen 200 bis 300 Std in einer rotierenden Schüttelmaschine geschüttelt.

Es folgt eine Zusammenstellung der mit den einzelnen Aufbereitungsmitteln behandelten Proben. Die großen Buchstaben hinter der Probe bedeuten: E = Essigsäure; M = Monochloressigsäure; S = Salzsäure; A = Austauscher. Alle später erwähnten Fraktionen, Mineralbestände, Korngrößenverteilungen usw. von Proben mit einem dieser Buchstaben als Zusatz beziehen sich auf den säureunlöslichen, karbonatfreien Anteil.

Die Proben ohne zusätzliche Signatur wurden mit Ammoniak aufbereitet.

CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>2</sub> ClCOOH	HCl	IRC 50	NH <sub>4</sub> OH
M1 E	Bi1 a*M	R21 S	R17 A	R26
M2 E	Bi1 b*M	E13 S	E4 a A	E22
M5 E	SS17 24 M	E46 S	E13 A	M6
M8 E	E909 M	M1 S	M5 A	M9
E13 E	E944 M			F1
	R8 M			F4
	R24 u M			F5
	R30 M			F6
	E6 M			F7

\* Verschieden gefärbte Proben aus demselben Bohrmeter.

## V. Schlämmanalyse und Korngrößenverteilung

Die 31 Proben wurden nach der Aufbereitung in Korngrößenklassen zerlegt. Die Korngrößen  $>63,2 \mu\phi$  wurden durch Sieben in die Fraktionen 63,2—200, 200—632 und  $>632 \mu\phi$  getrennt. Das Material  $<63,2 \mu\phi$  wurde durch das Sedimentierverfahren im Atterbergzylinder in die Korngrößenklassen 63,2—20, 20—6,32, 6,32—2 und  $<2 \mu\phi$  zerlegt (CORRENS und SCHOTT<sup>11</sup>, LIPPMANN<sup>30</sup>).

Mit dem Pipettverfahren wurde bei vielen Proben zusätzlich noch die Fraktion  $<0,632 \mu\phi$  erfaßt, aber nicht quantitativ abgetrennt.

Abb. 2 zeigt die Korngrößenverteilung aller untersuchten Proben.

Bei der Betrachtung der Korngrößenverteilung fallen zunächst die zum Teil recht hohen Werte für die Fraktionen  $>200 \mu\phi$  einiger Proben auf. Bei den tonig-weichen Mergeln (ausgenommen F1—F7) sind es verfestigte Partien, die schon bei der Entnahme der Proben vorhanden waren und mit 0,01 n NH<sub>4</sub>OH nicht aufbereitet werden konnten.

Die mit Säuren behandelten Proben zeigen dieses Maximum bei groben Fraktionen dann, wenn sie nach dieser Behandlung nicht noch weiter durch Reiben mit dem Finger und sanftes Zerdrücken mit einer Glasfläche zerkleinert, sondern nur geschüttelt wurden (s. z. B. M1 E und M1 S). Bei E13 A und M5 A sind es unveränderte karbonatische Gesteinsstücke.



Die Korngrößenverteilung der roten Proben aus der Ziegelei in Friedland, die nur mit 0,01 n Ammoniak aufbereitet wurden, zeigt auch deutliche Unter-

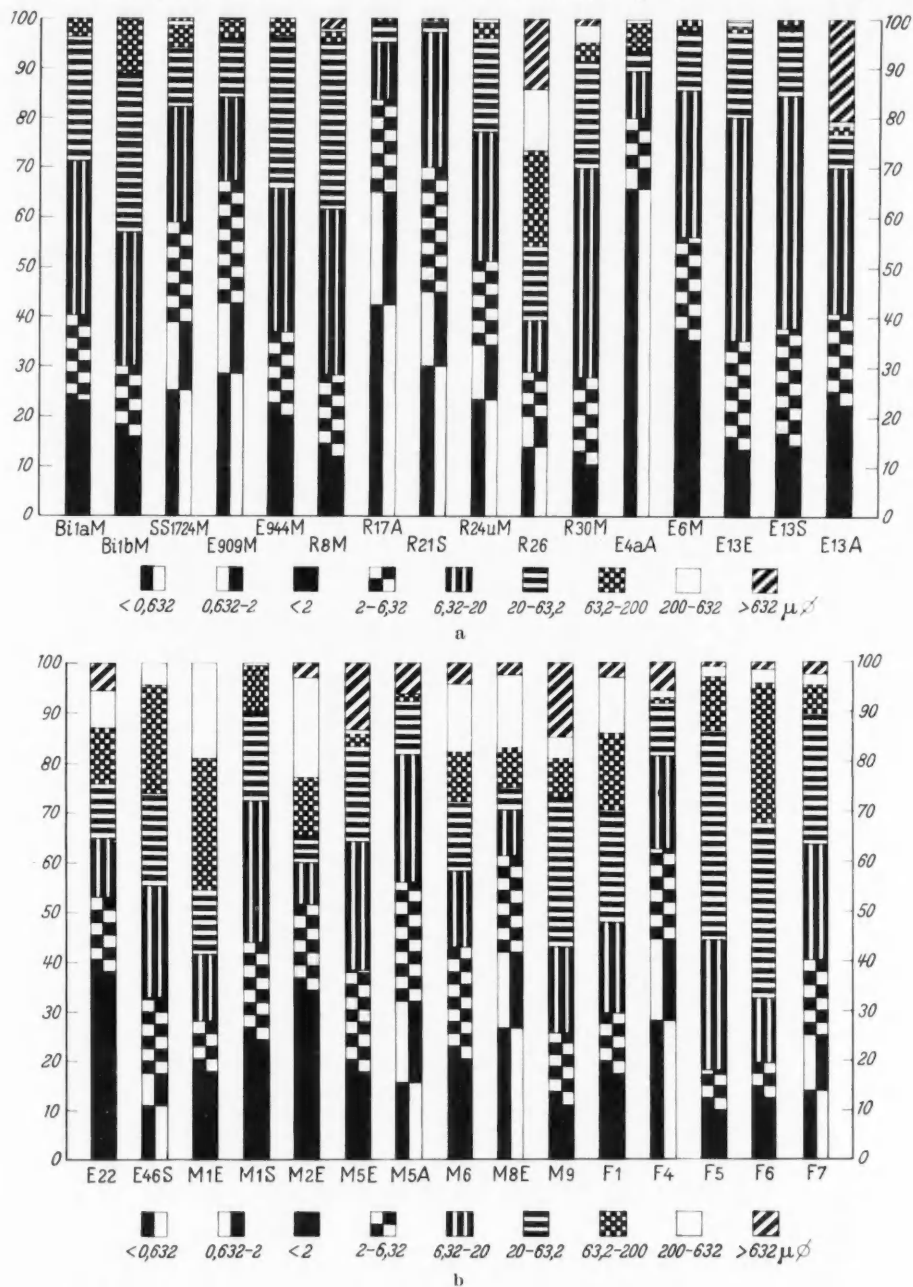


Abb. 2a u. b. Korngrößenverteilung der untersuchten Proben (in Gewichtsprozenten)

schiede zwischen dem „fetten“ und „schweren“ Ton einerseits und dem „leichten“ Ton andererseits. Der „leichte“ Ton hat einen 3mal höheren Gehalt an Material



$< 2 \mu \varnothing$  (45%) als der „fette“ (12%) und der „schwere“ Ton (18%) und nur ungefähr ein Viertel des Materials  $> 63,2 \mu \varnothing$  (8%) gegenüber diesen beiden Proben (32 bzw. 30%). Dieser Unterschied entsteht durch den verschiedenen hohen Karbonatgehalt (grobkörnig) und die damit verbundene Verdünnung des Tonanteils (s. Tabelle 10) sowie durch die verschieden starke Verfestigung des Materials (Aggregatgehalt).

Besonders auffallend sind aber auch die höheren Werte der Fraktion  $< 2 \mu \varnothing$  der mit dem Austauscher aufbereiteten Proben, wenn man sie mit denjenigen der mit Säuren behandelten Proben vergleicht (M5A—M5E; E13A—E13E—E13S, aber auch ohne Vergleichsmöglichkeit: E4aA und R17A). Dieser Unterschied läßt sich durch die starke Durchbewegung beim dauernden Rühren und die dadurch entstehende Reibung der Tonaggregate an den Austauscherkörnern erklären. In geringem Maße wird auch Amberlite-Material zerrieben, gelangt in die feinen Fraktionen und macht sich bei der Herstellung von Texturpräparaten und besonders bei der chemischen Untersuchung als „organische Substanz“ unangenehm bemerkbar.

## VI. Untersuchungsmethoden

Der Mineralbestand der einzelnen Fraktionen wurde durch röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen erfaßt.

Zur röntgenographischen Identifizierung der Tonminerale sind die Basisreflexe (00l) besonders wichtig. Deshalb wurden von den Fraktionen  $< 20 \mu \varnothing$  durch Sedimentieren einer Suspension auf eine ebene Glasfläche (Objektträger) orientierte Präparate hergestellt. Die Blättchenebene der Tonminerale liegt in der Präparatebene. Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem registrierenden Zählrohrgoniometer (Müller-Mikro 111) und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Durch Sättigung mit Äthylenglykol konnten quellfähige Minerale von nicht quellfähigen unterschieden werden. Röntgenaufnahmen erhitzter Präparate sollten das Verhalten bestimmter Minerale bei höheren Temperaturen zeigen.

Mit der Guinier-Kamera nach v. WOLFF<sup>32, 47</sup> erhält man bei orientierten Präparaten die Nichtbasisreflexe der Tonminerale. Besonders wichtig sind die (0k0)-Reflexe zur Unterscheidung von dioktaedrischen und trioktaedrischen Mineralen und zum Nachweis von Kaolinit neben Chlorit.

Die Fraktionen  $> 6,32 \mu \varnothing$  wurden qualitativ und weitgehend auch quantitativ mit dem Polarisationsmikroskop untersucht.

## VII. Mineralbestand

**1. Tonminerale.** Die Tonminerale sind natürlich in den Fraktionen  $< 6,32 \mu \varnothing$  stark angereichert, treten aber auch in größeren Fraktionen reichlich in den „Aggregaten“ auf.

a) *Illit*. Das häufigste und verbreitetste Tonmineral ist der Illit. Er ist in wechselnden Mengen in allen Proben vorhanden und an den Basisreflexen bei  $10 \text{ \AA}$  (002),  $5 \text{ \AA}$  (004) und höheren Ordnungen zu erkennen. Es handelt sich immer um dioktaedrischen (muskovitähnlichen) Illit, nachgewiesen durch die relativ starke Intensität des  $5 \text{ \AA}$ -Reflexes und die  $d$ -Werte von  $1,50 \text{ \AA}$  für (060) bzw.  $4,50 \text{ \AA}$  für (020). Nach Erhitzen auf  $550^\circ \text{C}$  ändern sich die Linien nicht. Der Illitgehalt der Fraktionen  $< 2 \mu \varnothing$  schwankt zwischen 25 und 90%.

b) *Chlorit*. Weit weniger häufig, aber ebenfalls in allen untersuchten Proben vorhanden, ist der Chlorit, gekennzeichnet durch seine Basisreflexe bei  $14 \text{ \AA}$ ,  $7 \text{ \AA}$ ,  $3,5 \text{ \AA}$  usw. Er ist trioktaedrisch [(060) bei  $1,54 \text{ \AA}$ ] und erreicht in der Fraktion  $< 2 \mu \varnothing$  der Proben R8M und R30M 30 bzw. 50%. In den anderen Proben schwankt der Chloritgehalt in dieser Fraktion zwischen 5 und 20%.

Eine wichtige Frage ist die, ob neben Chlorit auch Kaolinit vorhanden ist. Die Koinzidenz der Reflexe beider Minerale erschwert die Entscheidung, besonders bei so kleinen Mengen, wie sie im Großteil der untersuchten Proben vorliegen, sehr, aber die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe und das Nichtauftreten der (060)-Linie bei 1,49 Å (Guinier-Kamera) sprechen gegen das Vorhandensein eines kaolinitischen Minerals neben Chlorit. Eine Linie bei 1,49 Å trat nur in solchen Proben und Fraktionen auf, die durch ihre intensive braunrote Farbe viel Hämatit vermuten ließen, der dann in Zählrohraufnahmen durch weitere Linien bei 2,69 und 2,52 Å auch bestätigt wurde. LIPPMANN<sup>31</sup>, HONEYBORNE<sup>23</sup>, SCHMITZ<sup>41</sup> und ECKHARDT<sup>14</sup> konnten in den von ihnen untersuchten Keupersedimenten ebenfalls keinen Kaolinit nachweisen.

Aus Erhitzungsversuchen konnte nichts entnommen werden, da die Basisreflexe des Kaolinites bei etwa der gleichen Temperatur ( $\sim 550^{\circ}\text{C}$ ) verschwinden wie die koinzidierenden Chloritinterferenzen (WEAVER<sup>46</sup>) und diese Temperatur von der Korngröße und dem Kristallisationsgrad abhängig ist.

Das röntgenographische Verhalten des Chlorits der Fraktion  $\text{R8M} < 2\mu\varnothing$  beim Erhitzen zeigen Abb. 3 und Tabelle 2.

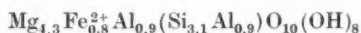
Tabelle 2. Basisreflexe von Chlorit bei verschiedenen Temperaturen  
(Probe R8M; Fraktion  $< 2\mu\varnothing$ )

	60°C	I rel.	1 Std 400°C	I rel.	5 Std 550°C	I rel.	1 Std 590°C	I rel.
001	14,24	40	14,11	37	13,84	66	13,63	63
002	7,11	100	7,11	84	7,08	10	6,95	3
003	4,73	47	4,73	47	4,73	3	n. v.	
004	3,54	79	3,54	74	3,53	21	3,49	18
005	2,84	40	2,85	16	2,81	18	2,79	18

n. v. = nicht vorhanden.

Die Verschiebung der (001)-Linie zu kleineren  $d$ -Werten bei thermischer Behandlung soll durch den stufenweisen Abbau der Brucitschicht verursacht werden. Die thermische Beständigkeit vor allem der (004)- und (005)-Reflexe hängt vom Kristallisationsgrad des Chlorits ab.

Nach dem Vorschlag von BRINDLEY u. GILLERY<sup>7</sup> wurde die Strukturformel des Chlorits der Probe R30M aus 2 Röntgenaufnahmen der Fraktion  $< 2\mu\varnothing$  berechnet. Die Ergebnisse wurden gemittelt:



Die Strukturformel entspricht einem Klinochlor.

Der geringe Chloritgehalt in den Tonfraktionen ließ eine solche Berechnung für die anderen Proben nicht zu.

Größere Chloritblättchen wurden in den gröberen, mikroskopisch untersuchten Fraktionen beobachtet. Hier konnte ein Unterschied zwischen dem Chlorit der Bohrproben und dem der Übertageproben festgestellt werden. In den Übertageproben sind die Chlorite blaßgrün ( $//001$ ), haben eine Lichtbrechung  $n = 1,62\text{--}1,63$  ( $\sim$  Diabantit) und immer Eisenoxydausscheidungen, die manchmal scharf ausgebildete Sechsecke darstellen.

Die Chloritblättchen der Bohrproben sind weitgehend frei von Eisenoxyausscheidungen, intensiver grün gefärbt, höher lichtbrechend, also eisenreicher (s. auch Chemie und Diskussion).

c) *Corrensit*. In 19 der 27 verschiedenen Proben wurde *Corrensit* als drittes Tonmineral festgestellt. Er fehlt in den untersuchten Proben des Aufschlusses bei Reckershausen sowie in E909 und E4a und erreicht in den Fraktionen  $< 2\mu\phi$  der übrigen Proben Werte von 5–60%.

*Corrensit* wurde schon von HONEYBORNE<sup>23</sup>, JASMUND<sup>26</sup>, LIPPMANN<sup>31</sup> u. SCHMITZ<sup>41</sup> in Keupersedimenten beschrieben, von LIPPMANN<sup>31</sup> (1954) benannt und von BRADLEY u. WEAVER<sup>5</sup> (1956), EARLEY u. Mitarb.<sup>13</sup> (1956) und LIPPMANN<sup>33</sup> (1956) strukturell untersucht. Es ist ein trioktaedrisches Schichtsilikat mit regelmäßiger Wechselagerung von Chlorit- und quellfähigen Schichten. Die beiden Schichtkomponenten sind im Verhältnis 1:1 vorhanden. Der bei *Corrensit* je nach Vorbehandlung variable Basisabstand um 30 Å ergibt sich

immer als Summe des Chloritabstandes und des jeweiligen, von der Vorbehandlung abhängigen Schichtabstandes des quellfähigen Minerals (Tabelle 3).

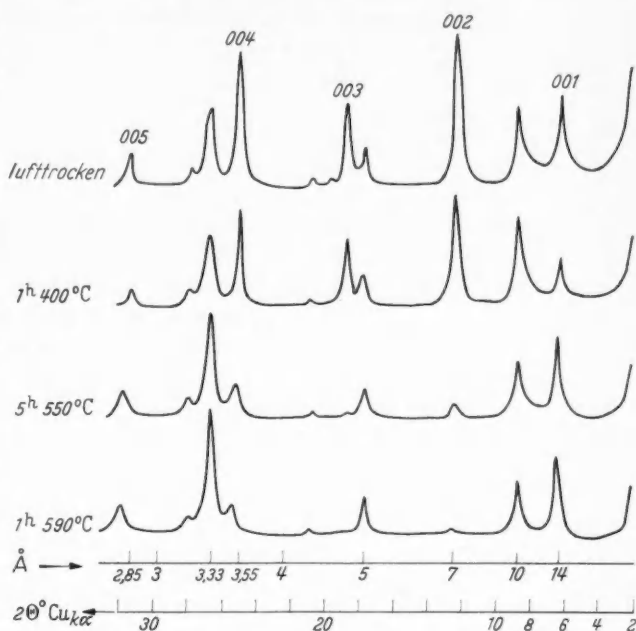


Abb. 3. Röntgenbasisreflexe von Chlorit bei thermischer Behandlung; Probe R 8 M, Fraktion  $< 2\mu\phi$

Tabelle 3. Basisreflexe von *Corrensit* (Probe E13E<sub>1</sub>\*; Fraktion  $< 0,632\mu\phi$ )

Indices	Lufttrocken			Mit Äthylenglykol gesättigt		
	d (Å) gem.	d <sub>001</sub> (Å) ber.	I rel.	d (Å) gem.	d <sub>001</sub> (Å) ber.	I rel.
001	29,4		38	31,1		50
002	14,6	29,2	100	15,44	30,9	88
003	9,7	29,1	25	10**		
004	7,27	29,1	25	7,74	31,0	41
005	5,80	29,0	4	6,19	31,0	4
006	4,87	29,2	35	5,15	30,9	31
007	4,16	29,1	2	4,41	30,9	14
008	3,62	28,9	31	3,86	30,9	7
009	3,23	29,1	15	3,43	30,9	52
0010	2,90	29,0	19	3,08	30,8	4
0011	n. v.			2,81	30,9	16
0013	n. v.			2,37	30,8	1
0014	2,05	28,7	2	n. v.		
0015	n. v.			2,06	30,9	4
Mittelwert		29,1			30,9	

\* Aus einer gesondert mit 4 m Essigsäure aufbereiteten Probe abgeschlämmt.

\*\* Liegt im breiten Illitreflex.

n. v. = nicht vorhanden.

Tabelle 4. Röntgenographisches Verhalten von Corrensit beim Erhitzen  
(Probe E13E<sub>1</sub>; Fraktion < 0,632  $\mu\phi$ )

00l	Lufttr. d (Å)	I	1 Std 300° C d (Å)	I	1 Std 400° C d (Å)	I	1 Std 550° C d (Å)	I	2 Std 600° C d (Å)	I
001	29,4	38	28,9	8	22,9	1	22,9	5	21,1	4
002	14,6	100	14,4	49	12,5	23	12,1	40	11,7	31
003	9,7	25	7,43	br	8,11	25	8,0	5	7,8	4
004	7,27	25	7,19	14	6,03	2	n. v.		n. v.	
005	5,80	4	5,82	1	4,81	14	4,78	1	n. v.	
006	4,87	35	4,87	13	3,94	1	n. v.		n. v.	
007	4,16	2	n. v.		3,41	14	n. v.		n. v.	
008	3,62	31	3,66	8	2,98	11	2,96	12	2,95	10

br = sehr breit; n. v. = nicht vorhanden.

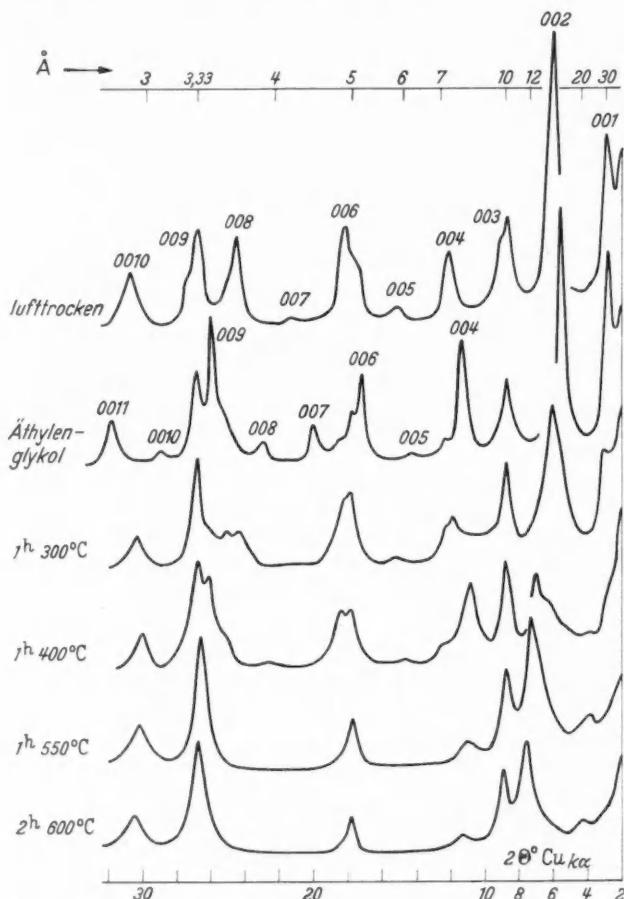


Abb. 4. Röntgenographisches Verhalten von Corrensit beim Erhitzen;  
Probe E13E<sub>1</sub>, Fraktion < 0,632  $\mu\phi$

Die Nichtbasisreflexe (020) und (060) wurden zu 4,58 Å und 1,54 Å bestimmt und bestätigen den trioktaedrischen Charakter.

Die Lichtbrechung, an Aggregaten gemessen, liegt etwas unter 1,57.

Tabelle 4 und Abb. 4 zeigen das röntgenographische Verhalten von Corrensit beim Erhitzen.

**2. Quarz.** Quarz ist in allen Proben vorhanden. Er nimmt zu kleinen Korngrößen hin ab. Im allgemeinen tritt er als unregelmäßig begrenzte, gerundete, detritische Körner auf, die oft mit tonigem Material überzogen und verkrustet sind. Einschlüsse von Rutilnadeln sind selten. Vollkommen idiomorphe (authigene) Quarze bis zu 300  $\mu$  Länge kommen in der Probe M5 und in fast

allen tonig-weichen Mergeln reichlich vor. Bemerkenswerterweise haben sie sehr häufig Einschlüsse von Anhydrit (Abb. 5), der mikroskopisch nach Zerbrechen der Quarze und auch röntgenographisch bestimmt wurde (s. auch Diskussion). Freier

Anhydrit fehlt in allen untersuchten Proben. Die Bohrkernprobe *Bila* enthält an einer Stelle kristallinen Gips ohne Verunreinigungen.

In die roten und grünen Mergellagen der Ziegelei in Friedland sind oft Quarznester von mehreren Zentimeter Größe eingelagert. Die einzelnen, bis 5 mm großen Quarzknöllchen bestehen aus zum Teil drusenartig nach innen gewachsenen Kristallen, die ebenfalls sehr viele Anhydriteinschlüsse aufweisen.



Abb. 5. Idiomorpher Quarz mit Anhydriteinschlüssen; Probe F7, Fraktion 20—60  $\mu\phi$ ; Größe etwa 100  $\times$  35  $\mu$ ; eingebettet in  $n = 1,67$

**3. Feldspat.** *Plagioklas* kommt in allen Proben vor, meist in geringen Mengen und nicht idiomorph. Ausnahmen bilden die Proben R8M und R30M, wo der Plagioklasgehalt in den Fraktionen 6,32—20 und 20—63,2  $\mu\phi$  über 50 % beträgt und in halbidiomorpher bis idiomorpher Ausbildung vorliegt, sowie die Probe M5, wo die gleichen Fraktionen sehr viele idiomorphe, authigene Plagioklaskristalle enthalten. Diese Plagioklase der Probe M5 gleichen in der Flächenausbildung und der Art der Verzwillingung (Überkreuzverzwillingung nach dem X-Karlsbadgesetz) den von FÜCHTBAUER<sup>16</sup> im Göttinger Muschelkalk und von DREIZLER<sup>12</sup> im Rückstand des Gipses von Hundelshausen (Zechstein) gefundenen Neubildungen. Nach der Lichtbrechung ( $n\alpha' = 1,532$ ;  $n\gamma' = 1,542$ ) sind es Albite ( $\sim 10\%$  Anorthit). Der Achsenwinkel, der ein weiteres Kriterium für authigene und magmatische Albite in Sedimenten darstellt<sup>17</sup>, konnte wegen der geringen Größe der Minerale nicht bestimmt werden.

Häufig beobachtet man im Kern ein gerundetes (detritisches) Feldspatkorn, das höher lichtbrechend, also An-reicher als die Neubildung ist und als Keim bei der Bildung des authigenen Kristalls diente. Echte Einschlüsse von anderen



Mineralen sind selten, sehr klein und schwer bestimmbar. Nach der Lichtbrechung (immer höher als der Albit) sind es keine Karbonatkörnchen. Die, abgesehen von der geringeren Korngröße vorhandene Ähnlichkeit mit den Anhydriteinschlüssen im authigenen Quarz derselben Probe ist groß.

In mehreren Proben tritt neben dem Plagioklas auch *Kalifeldspat* auf. Er ist relativ häufig in der Probe E46 und nie idiomorph. Die Lichtbrechung liegt bei 1,52—1,53, der Achsenwinkel  $2V\alpha$  beträgt ungefähr  $50^\circ$ . An einigen Körnern wurde eine extrem feine Gitterung beobachtet.

**4. Muskovit.** Neben dem schon beschriebenen Chlorit wurden in den gröberen Fraktionen aller Proben auch Muskovitblättchen gefunden. Sie sind frei von Eisenoxydausscheidungen und schwach blaßgrün in der Blättchenebene. Die Lichtbrechung liegt bei 1,58—1,61; der Achsenwinkel beträgt  $2V\alpha \sim 35^\circ$ .

**5. Baryt** kommt in den Proben E22, M5 und M9 vor. In Probe M5 sind es 6—60  $\mu$  große Körner mit unregelmäßiger Begrenzung, sehr rauher Oberfläche und einer mittleren Lichtbrechung  $n = 1,64$ .

In Probe E22 sind es grünliche Körner mit einem dichten schwarzen Überzug, der, bei starker Vergrößerung erkennbar, aus braunroten Eisenoxydkörnern besteht.

In diesen beiden Proben wurde Baryt auch röntgenographisch festgestellt. Cölestin wurde mikroskopisch und röntgenographisch nicht gefunden.

**6. Schwerminerale** sind selten: abgerundeter Zirkon, idiomorpher Turmalin und ganz selten Rutil (als Nadeln im Quarz).

**7. Eisenoxyd.** Besonders in den rotbraunen Proben ist Eisenoxyd reichlich vorhanden. Es überzieht in feinsten Verteilung die Minerale und Tonaggregate und erschwert ihre mikroskopische Bestimmung. Die Röntgenreflexe ergeben Hämatit. Im Säureunlöslichen der grünen Proben, z. B. M8E, wurden sehr häufig kleine, braunrote Einzelkörnchen von Eisenoxyd ( $\sim 1 \mu$ ) beobachtet (s. auch Diskussion).

**8. Karbonat.** Wie die Röntgenaufnahmen der Gesamtproben zeigen, haben die harten Tonsteine nur Dolomit als Karbonat, mit Ausnahme der Probe M5, die nur Calcit enthält. Dünnschliffuntersuchungen scheiterten an der Feinkörnigkeit und am tonigen Material, das die Karbonatkörner bedeckt und bei der Herstellung eines normalen Dünnschliffes noch weiter verschmiert wird.

Bei den tonig-weichen Mergeln, die nur mit 0,01 n Ammoniak behandelt worden waren, konnte das Karbonat in den Fraktionen untersucht werden. Neben dem Dolomit kommt hier meist auch Calcit vor:

Der Dolomit tritt hier fast immer als Rhomboeder auf, mit gerundeten Ecken und Kanten, oft glatt und sauber, oft zonar mit scharfeckigem Kern und durch Verunreinigungen abgegrenzten Zonen. Die maximale Anreicherung ist immer in der Fraktion 6,32—20  $\mu$ . Der Dolomitanteil der gröberen Fraktionen ist zum größten Teil auf Aggregate zurückzuführen.

Die Calcitkörner sind meist als Rhomboeder mit scharfen Kanten und Ecken und ohne Zonarbau ausgebildet, teils auch unregelmäßig geformt und haben ihr Häufigkeitsmaximum bei gröberen Fraktionen (20—63,2  $\mu$ ). Sie besitzen oft Einschlüsse der oben beschriebenen Dolomitkörner und von tonigem Material (s. auch Diskussion).



**9. Aggregate.** Trotz der sehr sorgfältig vorgenommenen Aufbereitung treten in vielen mikroskopisch untersuchten Fraktionen große Mengen von Aggregaten auf. Je nach Mineralbestand der Probe kann man unterscheiden: reine Tonaggregate, Ton-Quarz-Aggregate, Ton-Quarz-Feldspat-Aggregate, Quarz-Aggregate, dasselbe jeweils mit Hämatit und in den nichtentkarbonatisierten Proben zusätzlich noch sämtliche Kombinationen mit Karbonat und reine Karbonat-Aggregate.

Die Farbe variiert je nach Größe (Dicke) und Zusammensetzung zwischen grün, rot, rotbraun, braun, grau, dunkelgrau und schwarz. Mit der Zusammensetzung variiert auch die Lichtbrechung.

Die Aggregate enthalten keine neuen Mineralkomponenten. Der tonige Anteil in illitreichen Proben ist auch in den Aggregaten Illit; in Proben mit viel Corrensit neben Illit wird er von beiden Mineralen gebildet.

Ein großer Teil des nichtidiomorphen Quarzes befindet sich in den Aggregaten und ist mikroskopisch nicht erfaßbar. Dies zeigt ein Vergleich der röntgenographisch und mikroskopisch ermittelten Werte in den Fraktionen  $> 6,32 \mu\phi$  (Tabelle 5).

Es spricht vieles dafür, daß die Aggregatbildung eine Folge diagenetischer Vorgänge im Sediment ist.

Tabelle 5 zeigt die Mineralverteilung in den einzelnen Fraktionen.

Von einzelnen Proben wurde in einem gesonderten Arbeitsgang vom Material  $< 2 \mu\phi$  eine für die Röntgenanalyse ausreichende Menge der Fraktion  $< 0,632 \mu\phi$  abgetrennt und der Anteil  $< 0,632 \mu\phi$  durch die Pipettanalyse bestimmt. Die Fraktion  $< 2 \mu\phi$  enthält auch in diesen Proben noch die gesamte Fraktion  $< 0,632 \mu\phi$ .

Die Prozentanteile der einzelnen Minerale der feinen Fraktionen wurden aus Röntgenaufnahmen von Texturpräparaten nach Sättigung mit Äthylenglykol nach der Methode von JOHNS, GRIM u. BRADLEY<sup>27</sup> berechnet. Dafür wurden möglichst dünne Präparate hergestellt, damit die den Röntgenstrahlen ausgesetzte Schicht in ihrem Mineralbestand der wirklichen Mineralverteilung entspricht. Zu dicke Präparate erfüllen diese Voraussetzung nicht, da vorhandener Quarz (oder Feldspat oder Karbonat) sich infolge seiner Gestalt und Korngröße vor den blättchenförmigen Tonmineralen zuerst absetzt, besonders in Suspensionen, die das gesamte Material  $< 2 \mu\phi$  enthalten.

Bei der Bestimmung der Mineralanteile wurden meist die Intensitäten der Reflexe bei 15,5 Å [Corrensit (002) gequollen], 10 Å (Illit 002) und 7 Å (Chlorit 002) verglichen. Wegen des unterschiedlichen Streuvermögens wird beim Vergleich  $I_{002}\text{Illit}$  und  $I_{002}\text{Corrensit}$  ein Korrekturfaktor benötigt. Die beste Übereinstimmung mit Berechnungen (ohne Faktor) in quarzfreien Proben im d-Wertbereich 3,3–3,5 Å wurde erzielt, wenn bei den kleineren Winkelwerten (10–15 Å) der Faktor 2 benutzt wurde, d. h. die Intensität der (002)-Linie des Illits verdoppelt und dann direkt mit (002) von Corrensit verglichen wurde. In quarzhaltigen Proben ist wegen der Koinzidenz der stärksten Quarzlinie mit (006) des Illits ein unmittelbarer Vergleich der 3 Tonminerale ohne Korrekturfaktor, also im Bereich 3,3–3,5 Å, oft nicht möglich.

Die Fraktionen  $> 6,32 \mu\phi$  wurden mikroskopisch untersucht. Es wurden jeweils etwa 1000 Körner ausgezählt. In Tabelle 5 ist zum Vergleich oft die Mineralverteilung mit angegeben, wie sie aus Pulveraufnahmen dieser gröberen Fraktionen geschätzt wurde.

Tabelle 5. Mineralbestand der Fraktionen

Probe	Fraktion $\mu \varnothing$	Co	Ch	I	Q	n. id.	h. id.	id.	Plg	n. id.	h. id.	id.	Or	+ Ch Mus	Aggr	Zr	T+ Op	Hä	Ba	Ca	Do	R
Bi1aM	R < 2	40	10	45	<5				<5										+			
	R2-6,32	40		45	10				5										+			
	R6,32-20	30		45	15				10				+						+			
	M6,32-20				13	(+ F)			+					16	70		1					
	R20-63,2	20		25	40				15				+						+			
	M20-63,2				18				6					7	69	+						
Bi1bM	R < 2	40	15	40	<5				<5													
	R2-6,32	40		45	10				5				+									
	R6,32-20	40		45	5				10				+									
	M6,32-20				34	(+ F + Ch + Mus)									65		1					
	R20-63,2	25		40	20				15				+									
	M20-63,2				8				6					5	80	1	+					
SS1724M	R < 2	15*	15	60*	10																	
	R2-6,32	15*	10	30*	40				5				+									
	R6,32-20	10		30	50				10				+									
	M6,32-20				35	(+ F)								18	42	2	3					
	R20-63,2	10		30	50				10				+									
	M20-63,2				6				2					3	87		2					
E909M	R < 2				60																	
	R2-6,32				60				5													
	R6,32-20				60				10													
	M6,32-20				36	(+ F)								15	48	1						
	R20-63,2	5		15	60				20				+									
	M20-63,2				31				8					11	48		2					
E944M	R < 2	55	10	35																		
	R2-6,32	40		50	5				5													
	R6,32-20	30		40	25				5				+									
	M6,32-20				23	(+ F)								22	54		1					
	R20-63,2	30		40	25				5				+									
	M20-63,2				16				6					9	68		1					
R8M	R < 2	55		25	10				5													5
	R2-6,32			10	20				50													
	M6,32-20				12				83	(84)	(16)			2	2	1						
	M20-63,2				18				80	(82)	(18)				2							
R17A	R < 0,2	10		90																		
	R < 0,632	15		85																		
	R < 2	15		70	10				<5													
	R2-6,32	10		30	40				20													
	R6,32-20	10		25	40				25													
	M6,32-20				40	(+ F)								12	47		1					
	R20-63,2	<5		25	60				10													
	M20-63,2				11				4					2	81		2					
R218	R < 0,632	15		75	5				<5													
	R < 2	15		75	5				<5													
	R2-6,32	10		50	30				10				+									
	R6,32-20	10		40	30				20				+									
	M6,32-20				58	(+ F + Mus)								2Ch	38		2	+				
	M20-63,2				12				3					3	81		1					

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Probe	Fraktion $\mu \varnothing$	Co	Ch	I	Q	n. id.	h. id.	id.	Plg	n. id.	h. id.	id.	Or	+ Ch Mus	Aggr	Zr	T+ Op	Hä	Ba	Ca	Do	R
R 24 u M	R < 0,632	15	80																			5
	R < 2	15	80		5																	
	R 2—6,32	15	50		30				5													
	R 6,32—20	15	40		40				5													
	M 6,32—20				15				4					5	71	2			3			
	R 20—63,2	10	40		40				10													
	M 20—63,2				15				2					3	78							
R 26	R < 0,632	10	85																			5
	R < 2	20	65		10																	<5 <5
	R 2—6,32	10	30		40				<5													5 10
	M 6,32—20				30				5					20	13	1	1					5 25
	M 20—63,2				25				10					3	40	<1		<1				20 1
	M 63,2—200				1										27							70 2
	R 200—632				10																	70 5
	R > 632				5				<5													85
R 30 M	R < 2	30	30		25				15													
	R 2—6,32	20	15		25				40													
	M 6,32—20				28				71	(100)				1								
	M 20—63,2				25				70	(100)				5								
E 4 a A	R < 2	10	90																			+
	R 2—6,32	5	35		30				30					+								+
	R 6,32—20	<5	30		45				20					+								+
	M 6,32—20				40 (+ F)				+					16	42							2
	R 20—63,2	<5	55		30				10					+								+
	M 20—63,2				2				1					1	94							2
	R 63,2—200	<5	70		20				5					+								
E 6 M	R < 0,632	10	5	85																		
	R < 2	10	10	75					5													
	R 2—6,32			65	15				10					+								
	R 6,32—20			70	20				5					+								
	M 6,32—20				9 (+ F)				+					5	85							1
	R 20—63,2			75	20				5					+								
	M 20—63,2				6				4					2	88	+						
E 13 A	R < 2	50	5	35	10				+													
	R 2—6,32			5	70				5													
	R 6,32—20				90				<5													
E 13 E	R < 0,632	60	5	35																		
	R < 2	50	5	30	10				5													
	R 2—6,32			<10	70				<5													
	M 6,32—20				85 (+ F)									15								+
	M 20—63,2				90				3					6								1
E 13 S	R < 0,632	65	5	30																		
	R < 2	60	5	20	10				5													
	R 2—6,32			10	50				>5					+								
	M 6,32—20				85				6					+	6	3						
	M 20—63,2				88				5						7							

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Probe	Fraktion $\mu \odot$	Co	Ch	I	Q	n. id.	h. id.	id.	Plg	n. id.	h. id.	id.	Or <sup>+</sup> Ch <sup>+</sup> Mus Aggr	Zr	T <sup>+</sup> Op	Hä	Ba	Ca	Do	R
E 22	R < 2	5	10	75	< 5														5	
	R 2—6,32	10		20	30				5				+					< 5	30	
	M 6,32—20				19 (+ F)								7	9			5	5	55	
	M 20—63,2				13				4					5			7	32	39	
	R 63,2—200	10			10				< 5									> 65	10	
E 46 S	R < 0,632	10	5	85																
	R < 2	10	5	75	5				5											
	R 2—6,32	10		60	20				10				+							
	R 6,32—20	5	35	50	50				10				+							
	M 6,32—20				30 (+ F)								14	55	1	+				
	R 20—63,2	20			60				15				5							
	M 20—63,2				39				10				6	44		1				
	R 63,2—200	20			50				20				10							
	M 63,2—200				39				20 (+ Or)				1	40						
	R 200—632	35			50				15				+							
M 1 E	R < 2	5	5	75	5				5								< 5			
	R 2—6,32	5		60	20				15				+				< 5			
	R 6,32—20			30	50				20				+				+			
	M 6,32—20				1				4				7	86		2				
	R 20—63,2			40	50				10				+				+			
	M 20—63,2				7				2				4	84		3				
M 1 S	R < 0,632	5	5	85													< 5			
	R < 2	5	5	80	5				5								+			
	R 2—6,32	5		75	10				10				+				+			
	R 6,32—20			50	40				10				+							
	M 6,32—20				4				1				6	88		1				
	R 20—63,2			35	50				15				+							
	M 20—63,2				15				1				3	79		2				
	M 63,2—200	40			1								7	50		2				
M 2 E	R < 2	10	5	80					5											
	R 2—6,32	5		90					5											
	R 6,32—20			75	15				10				+							
	M 6,32—20				34 (+ F)(+)(+)				1				1	61	3	T+				
	R 20—63,2			80	10				10				+							
	M 20—63,2				18 <sub>+</sub> (+ F)								1	78	2	1				
M 5 E	R < 2	35	15	40	5				5											
	R 2—6,32	15		15	30				40											
	M 6,32—20				55 (20) (30) (50)				40 (4) (60) (36)				1	3	1			1		
	M 20—63,2				46 (34) (38) (28)				25 (5) (55) (40)				1	9				19		
M 5 A	R < 0,632	50	10	40																
	R < 2	35	20	40					5											
	R 2—6,32	15		15	30				40											
	M 6,32—20				55 (3) (40) (57)				42 (61) (39)				< 1	< 1			< 1		2	
	M 20—63,2				62 (4) (57) (39)				28 (45) (55)				4	< 1			5			
	M 63,2—200				59				8				33							

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Probe	Fraktion $\mu \varnothing$	Co	Ch	I	Q	n. id.	h. id.	id.	Plg	n. id.	h. id.	id.	Or	Ch Mus	Aggr	Zr	T <sup>+</sup> Op	Hä	Ba	Ca	Do	R
M6	R < 2	25	15	40	5				5												10	
	R 2—6,32	10		15	15				5												55	
	M 6,32—20				27	(19)	(45)	(36)	1				1	6		<1				15	50	
	M 20—63,2				48	(7)	(52)	(41)	3				<1	8		>1				25	15	
	M 63,2—200				25				1				1	3						25	45	
	M 200—632				39				2				<1	1						58		
M8E	R < 2	5	5	85	5																	
	R 2—6,32	5		60	30				5				+									
	R 6,32—20	5		30	60				5				+									
	M 6,32—20				66	(+F)	(+)		+				<1	12		5		(17)				
	R 20—63,2			40	50				10				+									
	M 20—63,2				34	(+F)			+					1	57	4	T 1	3				
	R 63,2—200			50	40				10													
	R 200—632			55	40				5													
M9	R < 2	20	10	45	5				5												15	
	R 2—6,32	10		15	30				5												40	
	M 6,32—20				47	(19)	(41)	(40)	1				+	7		1			1		43	
	M 20—63,2				82	(10)	(47)	(33)	1				+			<1			2		15	
	M 63,2—200				55				< 1				<1	9		<1					35	
	F 1	R < 2	20	20	55	<5													<5			
R 2—6,32		25		35	20				5									<5		<5	10	
R 6,32—20		10		25	40				5				+					+		5	10	
M 6,32—20					26				1					4	61	+		+		2	6	
R 20—63,2		10		15	40				5											20	10	
M 20—63,2					32				2					1	52					12	1	
R 63,2—200		30			50				5											5	10	
R 200—632		30			50				5											5	10	
R > 632		15			70				5											10		
F 4		R < 2	20	15	60														<5			
	R 2—6,32	20		40	15				<5									<5			20	
	R 6,32—20	10		20	25				<10				+					<5		10	25	
	M 6,32—20				16	(86)	(12)	(2)						2	52		+			2	28	
	M 20—63,2				28	(50)	(28)	(22)	1					1	25	+	+	+		36	9	
	M 63,2—200				43	(16)	(70)	(14)							26					31		
	R > 632				95															5	Anh	
F 5	R < 2	20	15	55	<5													<5			5	
	R 2—6,32	25		40	15				5									+		15		
	R 6,32—20	10		15	20				5									+		40	5	
	M 6,32—20				8	(+F)								1	33	+				55	3	
	R 20—63,2	10			10				5									+		70	5	
	M 20—63,2				8	(+F)			1						12					74	5	
	R 63,2—200				10				5									+		75	10	
F 6	R < 2	20	20	50														<5			5	
	R 2—6,32	30		45	5				5				+					<5		5	10	
	R 6,32—20	15		25	15				10				+					+		15	20	
	M 6,32—20				10				2					2	57	+				4	25	
	M 20—63,2				4				1						20	+				70	5	
	R 63,2—200	10			5															80	5	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Probe	Fraktion $\mu \varnothing$	Co	Ch	I	Q	n. id.	h. id.	id.	Plg	n. id.	h. id.	id.	Or	Ch + Mus	Aggr	Zr	T Op	Hä	Ba	Ca	Do	R
F7	R < 2	25	15	60																		
	R 2—6,32	25	35		10				5				+							5	20	
	R 6,32—20	15	25		20				5				+							5	30	
	M 6,32—20				18	(26)	(60)	(14)	1				4	31	+					4	42	
	R 20—63,2	10			55				5				+							20	10	
	M 20—63,2				49	(7)	(53)	(40)	1				+	21	+					24	5	
	R 63,2—200	15			55				5				5							5	15	Anh
	M 63,2—200				26	(+ F)								40					28	6		
	R 200—632	25			50				5				+								20	Anh
	R > 632	5			90															5	Anh	

Erklärung zu den Tabellen 5, 6 und 7: Co = Corrensit; Ch = Chlorit; I = Illit; Q = Quarz; Plg = Plagioklas; Or = Orthoklas; Mus = Muskovit; Aggr = Aggregate; Zr = Zirkon; T = Turmalin; Op = Opakes; Hä = Hämatit; Ba = Baryt; Ca = Calcit; Do = Dolomit; R = Rest; Anh = Anhydrit; F = Feldspat; id. = idiomorph; n. id. = nicht idiomorph; h. id. = halbidiomorph = Bruchstücke idiomorpher Kristalle; R (vor Korngröße) = röntgenographisch untersucht; M (vor Korngröße) = mikroskopisch untersucht; \* = zum Teil Wechsellagerung Illit-Corrensit; + = in sehr geringen Mengen vorhanden.

Der Mineralbestand der Gesamtproben und ihres karbonatfreien Rückstandes, wie er sich aus Tabelle 5 unter Berücksichtigung der Prozentanteile der einzelnen Fraktionen und des Karbonatgehaltes ergibt, ist in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6. Mineralbestand der Gesamtproben

Probe	Co	Ch	I	Q	Plg	Or	Schw. Min.	Hä	Ba	Ca	Do
Bil a	24	8	37	17	8	+		+			6
Bil b	23	8	40	12	9	+					8
SS1724	9	9	40	30	4	+	1				7
E909		5	18	18	4	+	+				55
E944	20	5	30	13	4	+	+				28
R8		7	3	7	30						53
R17		11	50	17	8		+				14
R21		8	42	15	7	+	+				28
R24 u		15	50	25	4		2				4
R26		7	20	20	3					40	10
R30		3	2	12	25						58
E4 a		5	45	6	4	+	+	+			40
E6	5	5	45	8	5	+					32
E13	6	1	3	26	2	+					62
E22	4	6	33	14	2	+			1	20	20
E46	4	1	21	22	7	2	+				42
M1	1	1	33	17	7	+	+	+			42
M2	4	1	45	4	5	+	+				41
M5	4	2	5	9	7				+	73	
M6	8	5	15	25	3		+			13	33
M8	2	2	40	15	2	+		+			39
M9	5	2	10	53	3	+	+	+	+		25
F1	10	10	25	34	4	+		1		7	9
F4	12	10	40	19	2	+	+	2		6	9
F5	6	5	14	13	5			1		51	5
F6	6	6	14	7	2	+		+		53	12
F7	12	7	28	27	4	+				8	14



Tabelle 7. Mineralbestand des karbonatfreien Anteils aller Proben

Probe	Co	Ch	I	Q	Plg	Or	Schw. Min.	Hä	Ba
Bi1a	25	8	40	18	8	+		+	
Bi1b	25	9	42	14	10	+			
SS1724	10	10	42	32	5	+	1		
E909		14	38	40	8	+	< 1		
E944	30	7	40	18	4	+	< 1		
R8		15	5	15	65				
R17		13	55	20	10		< 1		
R21		12	60	18	10	+	< 1		
R24u		14	55	25	4		2		
R26		15	40	40	5		+		
R30		8	7	27	58				
E4a		8	75	10	6	+	+	+	
E6	6	6	70	12	6	+	+		
E13	15	2	9	70	4	+			
E22	6	10	55	23	4	+			2
E46	6	2	37	40	12	3	+		
M1	2	2	55	29	12	+	+	+	
M2	6	2	78	6	8	+	+		
M5	15	9	17	32	25				2
M6	13	8	26	46	6		+		
M8	3	3	65	25	4	+		+	
M9	6	3	14	72	3	+	+	+	1
F1	11	11	30	43	5			+	
F4	15	11	50	20	2			+	
F5	15	10	35	30	10			+	
F6	17	15	40	23	5			+	
F7	15	10	35	35	4	1			

Qualitative röntgenographische Untersuchungen der feinen Fraktionen anderer Proben des Steinmergelkeupers (Hundeberg bei Moringen, Straßeneinschnitt zwischen Bovenden und Parensen, Gutenbergstraße in Göttingen, sowie zusätzliche Proben aus Reckershausen) erbrachten den gleichen Mineralbestand wie die quantitativ untersuchten Proben (Tabelle 8).

### VIII. Chemische Untersuchungen

Für die chemische Untersuchung wurden 5 Gesamtproben und 6 Fraktionen  $< 2 \mu\phi$  ausgewählt. Neben diesen 11 Vollanalysen wurde von allen Proben der  $\text{CO}_2$ -Gehalt bestimmt.

Die Gesamtproben E6, E13, M1, R21 und E944 stellen in ihrer petrographischen Ausbildung charakteristische Gesteinsarten des untersuchten Gebietes dar (Tabelle 6).

Bei der Auswahl der Fraktionen  $< 2 \mu\phi$  wurde auf verschiedene Punkte Wert gelegt; einmal sollte jeweils ein Tonmineral stark angereichert sein (M8E:

Tabelle 8. Qualitativer Mineralbestand der Tonfraktion einiger weiterer Proben

Probe	Farbe	Mineralbestand
Reckersh. R14 . . .	graugrün	Illit, Chlorit
Reckersh. R29 . . .	graugrün	Illit, Chlorit
Elkersh. E15 . . .	graue Dolomitbank	Illit, Corrensit
Hundeberg, 5 m unter Rätsdst. . . . .	rotbraun	Illit
Parensen, unter Rätsdst. . . . .	grau	Illit, Corrensit
Göttg. Gutenbergstr. .	rotbraun	Illit, Chlorit
Göttg. Gutenbergstr. .	graugrün	Illit, Chlorit
Göttg. Gutenbergstr. .	grau, hart	Illit, Corrensit
Göttg. Gutenbergstr. .	grün, tonig-weich	Illit, Corrensit

Illit; E13E und E13A: Corrensit); dann sollte die chemische Auswirkung verschiedener Aufbereitungsmethoden geprüft werden können (E13E und E13A) und außerdem ein Vergleich zwischen den Tonfraktionen der Übertageproben und denen von Bohrproben (BilaM; E944M) möglich werden.

Die chemischen Bestimmungen wurden weitgehend nach der Methode von SHAPIRO u. BRANNOCK<sup>43</sup> durchgeführt:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  wurden kolorimetrisch ( $\text{TiO}_2$  zusätzlich noch fluoreszenzspektrographisch),  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  komplexometrisch,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  flammenphotometrisch nach SHAPIRO u. BRANNOCK,  $\text{FeO}$  titrimetrisch nach der klassischen Methode,  $\text{H}_2\text{O}^+$  nach PENFIELD und  $\text{CO}_2$  volumenometrisch bestimmt. Für die  $\text{CO}_2$ -Bestimmung wurde die Kohlensäurebestimmungsapparatur nach KLEINE benutzt und verbessert. Die  $\text{MgO}$ -Bestimmung wurde nach SCHWARZENBACH<sup>42</sup> verbessert.

Tabelle 9 zeigt die chemischen Analysen der Proben und Fraktionen, bezogen auf eine Einwaage bei  $110^\circ\text{C}$ .

Tabelle 9. Chemische Analysen, bezogen auf  $110^\circ\text{C}$ 

	E 6	E 13	M 1	R 21	E 944		
$\text{SiO}_2$	36,4	27,7	33,2	40,0	33,5		
$\text{TiO}_2$	0,6	0,1	0,5	0,6	0,6		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,3	2,7	10,1	13,2	13,2		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,6	0,6	3,5	2,6	2,4		
$\text{FeO}$	0,5	0,2	0,5	1,1	2,1		
$\text{MnO}$	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3		
$\text{CaO}$	9,6	18,6	12,6	8,1	7,6		
$\text{MgO}$	12,3	18,1	12,5	10,5	17,1		
$\text{Na}_2\text{O}$	0,5	0,2	0,6	1,3	1,0		
$\text{K}_2\text{O}$	4,0	0,3	3,2	3,2	2,6		
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		
$\text{H}_2\text{O}^+$	5,1	2,4	4,1	5,2	6,5		
$\text{CO}_2$	15,3	29,3	19,9	13,5	13,3		
	100,4	100,4	100,9	99,6	100,2		
	M 5 E < 2 $\mu\varnothing$	M 8 E < 2 $\mu\varnothing$	BilaM < 2 $\mu\varnothing$	E 944 M < 2 $\mu\varnothing$	E 13 E < 2 $\mu\varnothing$	E 13 A < 2 $\mu\varnothing$	E 13 A o. org. S.
$\text{SiO}_2$	49,5	51,3	43,8	44,0	47,0	45,3	48,3
$\text{TiO}_2$	1,1	0,6	0,8	0,8	0,7	0,6	0,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,5	18,6	17,9	18,1	15,6	14,3	15,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,9	5,7	6,1	3,9	} 4,5	3,0	3,2
$\text{FeO}$	1,2	1,1	2,1	2,6		1,3	1,4
$\text{MnO}$	0,07	0,07	0,06	0,09	0,05	0,05	0,05
$\text{CaO}$	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
$\text{MgO}$	12,4	7,2	15,7	17,1	20,6	18,2	19,4
$\text{Na}_2\text{O}$	0,8	0,3	0,4	0,3	0,5	0,5	0,5
$\text{K}_2\text{O}$	3,7	6,0	3,4	3,5	2,3	2,2	2,4
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,07	0,03	0,05	0,05	0,05	0,2	0,2
$\text{H}_2\text{O}^+$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8,2	8,7
	90,3	90,0	90,3	90,5	91,3	93,9	(100,0)
	+ $\text{H}_2\text{O}^+$	+ $\text{H}_2\text{O}^+$	+ $\text{H}_2\text{O}^+$	+ $\text{H}_2\text{O}^+$	+ $\text{H}_2\text{O}^+$	+ org. Sbst.	

n. b. = nicht bestimmt.

Eine exakte  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Bestimmung konnte bei den Fraktionen wegen Substanzmangel nur an der Probe E13A < 2  $\mu\varnothing$  durchgeführt werden.

Bei dieser Probe machte sich fein zerriebenes Austauschermaterial durch einen beträchtlichen Gehalt an organischer Substanz bemerkbar. Der relativ hohe  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt ist ebenfalls darauf zurückzuführen. Um sie direkt mit E13E

$< 2 \mu \varnothing$  vergleichen zu können, wurde diese Analyse auf 100% (ohne organische Substanz) umgerechnet (Tabelle 9, letzte Spalte).

In Tabelle 10 ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt aller untersuchten Proben zusammengestellt.

Tabelle 10.  $\text{CO}_2$ -Gehalt der untersuchten Proben

Probe	Bi 1 a	Bi 1 b	SS 1724	E 909	E 944	R 8	R 17
% $\text{CO}_2$	2,9	3,9	3,5	26,4	13,3	25,3	6,8
Probe	R 21	R 24 u	R 26	R 30	E 4 a	E 6	E 13
% $\text{CO}_2$	13,5	1,9	18,1	27,4	19,0	15,3	29,3
Probe	E 22	E 46	M 1	M 2	M 5	M 6	M 8
% $\text{CO}_2$	14,2	20,1	19,9	19,7	32,3	20,9	18,4
Probe	M 9	F 1	F 4	F 5	F 6	F 7	
% $\text{CO}_2$	12,1	6,0	6,5	19,7	15,5	5,9	

Um bei den Analysen der Gesamtproben bessere Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, wurde der karbonatfreie Anteil berechnet (Tabelle 11). Da diese Proben alle dolomitisch sind und die karbonatfreien Fraktionen  $< 2 \mu \varnothing$ , soweit chemisch untersucht, kein Calcium enthalten, wurde das ganze CaO mit der entsprechenden Menge MgO als Dolomit und MnO als  $\text{MnCO}_3$  verrechnet. Die dazu benötigten  $\text{CO}_2$ -Mengen stimmen bei den Proben E 6, E 13 und M 1 mit den chemisch ermittelten  $\text{CO}_2$ -Werten überein. Bei R 21 und E 944 bleibt bei der Berechnung des Karbonats als Dolomit (Ca:Mg = 1:1)  $\text{CO}_2$  übrig (R 21: 0,4%  $\text{CO}_2$ ; E 944: 1,2%  $\text{CO}_2$ ). Röntgenographische Hinweise auf Magnesit oder Siderit fehlen.

Aber unter Berücksichtigung des Mineralbestandes und FeO-Gehaltes der Fraktion  $< 2 \mu \varnothing$  der Probe E 944 im Vergleich zum karbonatfreien Anteil der Gesamtprobe muß ungefähr 1% FeO der Gesamtprobe an Nichttonminerale gebunden sein, also z. B. als Karbonat vorliegen. Bei der Berechnung der chemischen Zusammensetzung des karbonatfreien Anteils wurde deshalb das übriggebliebene  $\text{CO}_2$  bei R 21 mit FeO (0,6%) und bei E 944 mit FeO (0,9%) und MgO (0,5%) verrechnet und abgezogen.

Herr Dr. RICKE<sup>38</sup> bestimmte freundlicherweise den Sulfid- und Sulfatschwefelgehalt einiger Proben (Tabelle 12).

Tabelle 11. Chemische Zusammensetzung des karbonatfreien Anteils, berechnet aus der Analyse der Gesamtprobe nach Abzug des Karbonatgehaltes

	E 6	E 13	M 1	R 21	E 944
$\text{SiO}_2$	53,0	71,0	55,7	56,3	46,4
$\text{TiO}_2$	0,9	0,3	0,8	0,8	0,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,1	6,9	17,2	18,6	18,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,3	1,5	6,0	3,6	3,3
FeO	0,7	0,5	0,9	0,7	1,7
MgO	7,9	12,1	5,8	6,3	15,4
$\text{Na}_2\text{O}$	0,7	0,5	1,0	1,8	1,4
$\text{K}_2\text{O}$	5,9	0,8	5,5	4,5	3,6
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,07	0,15	0,1	0,07	0,07
$\text{H}_2\text{O}^+$	7,5	6,2	7,0	7,3	9,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 12. Schwefelgehalt einiger Proben (Anal. RICKE)

Probe	Farbe	Ges.-S %	Sulfid-S %	Sulfat-S %
M 1	rotbraun	0,058	$< 0,002$	0,058
M 1 c	rosa bis grünlich	0,010	$< 0,002$	0,010
M 2	grün	0,035	$< 0,002$	0,035
Bi 1 a	rotbraun	0,030	$< 0,002$	0,030
Bi 1 b	grau	0,052	0,007	0,045

Die Proben M1, M1c und M2 folgen im Tagesaufschluß Marzhausen mit allmählichem Farbübergang direkt übereinander. *Bi1a* und *Bi1b* sind verschieden gefärbte Proben aus demselben Bohrmeter. In den Übertageproben und

der roten Bohrprobe ist unabhängig von der Farbe praktisch kein Sulfidschwefel vorhanden, während die graue Bohrprobe einen deutlichen Sulfidschwefelgehalt aufweist (s. auch Diskussion).

Herrn Dr. WLOTZKA verdanke ich die Kohlenstoffwerte der Tabelle 13 (s. auch Diskussion).

Herr Prof. Dr. HARDER<sup>21</sup> bestimmte den Borgehalt einiger Proben und Fraktionen (Tabelle 14). Das Bor ist in Proben, die vorwiegend Illit enthalten, relativ angereichert. Corrensit- und chloritreiche Proben ergeben niedrigere Werte.

Im folgenden wird versucht, aus der Analyse der sehr illitreichen Fraktion M8E < 2  $\mu\phi$  die chemische Zusammensetzung des Illits zu gewinnen.

Die Fraktion M8E < 2  $\mu\phi$  hat folgenden, röntgenographisch nach JOHNS, GRIM u. BRADLEY<sup>27</sup> bestimmten Mineralbestand: 85% Illit, 5% Corrensit, 5% Chlorit, 5% Quarz.

Chlorit, Corrensit und Quarz werden von der Gesamtanalyse abgezogen.

Unter der Annahme, daß der Chlorit in M8 derselbe ist wie in R30, nämlich ~Klinochlor, wird, da von der chloritreichen Fraktion < 2  $\mu\phi$  dieser Probe nicht genügend Substanz für eine chemische Analyse zur Verfügung stand, die Analyse des Chlorits von Rimpfischwäng (Klinochlor) aus ECKHARDT<sup>14</sup> verwendet. Da sie auf 1/20 verdünnt werden muß, bevor sie von M8E < 2  $\mu\phi$  abgezogen wird, spielen geringe chemische Abweichungen vom tatsächlich vorliegenden Chlorit kaum eine Rolle.

Für Corrensit wird die von BRADLEY u. WEAVER<sup>5</sup> mitgeteilte Analyse benutzt, die vorher nach Abzug von 18% Quarz und H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> neu auf 100% umgerechnet wurde. Auch hier werden durch die starke Verdünnung eventuelle Abweichungen vom tatsächlich vorhandenen Corrensit kaum ins Gewicht fallen.

Außerdem werden 5% Quarz (röntgenographisch bestimmt) abgezogen.

Tabelle 15 zeigt die auf diese Weise erhaltene chemische Zusammensetzung des Illits der Probe M8. Zum Vergleich wurden die 5 Illitanalysen von GRIM<sup>19</sup>, die ROSS u. HENDRICKS<sup>22</sup> zur Berechnung einer Strukturformel benutzt haben, gemittelt und diese Durchschnittsanalyse in der Tabelle mit angegeben.

Der K<sub>2</sub>O-Gehalt (7,0%) liegt höher als bei den Analysen von GRIM (K<sub>2</sub>O-Durchschnitt ~6,1%). Noch höhere Werte fand NIEMANN<sup>36</sup> für den Illit des Grauen Salztons (K<sub>2</sub>O ~8,8%).

Die Illitanalyse der Probe M8 gestattet nun die Berechnung der chemischen Zusammensetzung des Corrensits aus E13A < 2  $\mu\phi$  und E13E < 2  $\mu\phi$ .

Der röntgenographisch ermittelte Mineralbestand dieser Fraktionen setzt sich zusammen aus 50% Corrensit, 5% Chlorit, 30% Illit, 10% Quarz und ungefähr

Tabelle 13. C-Gehalt einiger Proben

Probe	Farbe	C der Gesamtpr.	C auf den karb.-freien Anteil umgerechnet
		%	%
E944	dunkelgrau	0,18	0,25
R17	dunkelgrau	0,32	0,37
R21	graugrün	0,08	0,11
R24 u	grau	0,055	0,06
R26	grün	0,026	0,04
M1	rotbraun	0,09	0,15
E6	grün	0,02	0,03
E13	grau	0,007	0,02

Tabelle 14. Borgehalt einiger Proben und Fraktionen

Probe	Bor in g/T
E13E < 2 $\mu\phi$	150
M8E } < 2 $\mu\phi$	450
R26 }	
R26	200
R30M < 2 $\mu\phi$	200

5% Feldspat. Der Quarzgehalt wurde durch Eichaufnahmen bestätigt. Der wahre Illitgehalt läßt sich aus dem  $K_2O$ -Wert unter Benutzung der eben erhaltenen Illitanalyse berechnen: E13A  $< 2\mu\varnothing$  enthält 34%, E13E  $< 2\mu\varnothing$  32% Illit.

Von der Gesamtanalyse werden abgezogen: 32 bzw. 34% Illit, je 10% Quarz, je 5% Chlorit (Klinochlor) und je 4% Albit, indem sämtliches  $Na_2O$  (0,5%) zu Albit verrechnet wurde.

Die Verteilung von  $Fe^{3+}$  und  $Fe^{2+}$  wurde für E13E  $< 2\mu\varnothing$ , wo wegen Substanzmangel nur das Gesamtisen als  $Fe_2O_3$  bestimmt werden konnte, wie in E13A  $< 2\mu\varnothing$  angenommen.

Die resultierende Corrensitanalyse und die nach Abzug von 18%  $SiO_2$  und  $H_2O^-$  wieder auf 100% umgerechnete Analyse von BRADLEY u. WEAVER sind in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 15. Chemische Zusammensetzung des Illits (Probe M8E; Fraktion  $< 2\mu\varnothing$ )

	M8E $< 2\mu\varnothing$	$\varnothing$ aus 5 Analysen von GRIM
$SiO_2$	50,6	49,4
$TiO_2$	0,7	0,4
$Al_2O_3$	20,1	24,8
$Fe_2O_3$	6,6	7,4
FeO	0,9	0,7
MnO	0,08	—
CaO	—	0,3
MgO	5,0	3,1
$Na_2O$	0,2	—
$K_2O$	7,0	6,1
$H_2O^+$	8,9	7,7

Tabelle 16. Chemische Zusammensetzung von Corrensit (Mittel aus E13A  $< 2\mu\varnothing$  und E13E  $< 2\mu\varnothing$ )

	E13 $< 2\mu\varnothing$	BRADLEY u. WEAVER
$SiO_2$	34,4	30,7
$TiO_2$	0,8	0,05
$Al_2O_3$	15,0	16,2
$Fe_2O_3$	1,8	2,3
FeO	2,1	0,5
MnO	0,04	—
CaO	—	1,9
MgO	34,8	29,5
$Na_2O$	—	0,1
$K_2O$	—	0,3
$H_2O^+$	10,9	18,5

Die Analysen des Illits und des Corrensits sind, da durch Berechnung nach Abzug anderer Komponenten erhalten, keine absolut zuverlässigen Ergebnisse, zumal der  $H_2O^+$ -Gehalt der benutzten Vollanalysen nicht exakt genug ist. Sie weichen aber von der wahren Zusammensetzung dieser Minerale sicher kaum ab.

## IX. Diskussion

1. Die Farbe der Gesteine. Zunächst soll mit den wenigen, aber charakteristischen Analysen der Gesamtisengehalt und das Verhältnis  $Fe_2O_3/FeO$  in Abhängigkeit vom Mineralbestand, der Farbe und der Herkunft einiger Proben betrachtet werden (Tabelle 17).

Tabelle 17. Eisengehalt und Tonmineralbestand einiger Proben und Fraktionen

Probe	Farbe	Tongehalt			Ges. Fe als $Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO	$Fe_2O_3/FeO$
		Co	Ch	I				
E13A $< 2\mu\varnothing$	grau	50	5	35	4,7	3,2	1,4	2,3
M5E $< 2\mu\varnothing$	grau	35	15	40	5,2	3,9	1,2	3,3
E944M* $< 2\mu\varnothing$	dunkelgrau	50	10	40	6,8	3,9	2,6	1,5
Bi1aM* $< 2\mu\varnothing$	rotbraun	40	10	45	8,3	6,1	2,1	2,9
M1**	rotbraun	2	2	55	7,0	6,0	0,9	6,7
E6**	grün	6	6	70	6,1	5,3	0,7	7,6
M8E $< 2\mu\varnothing$	grün	5	5	85	6,9	5,7	1,1	5,2

\* Bohrproben; \*\* karbonatfreier Rückstand.

Aus der Tabelle 17 kann folgendes entnommen werden:

a) Corrensitreiche Übertage- und Bohrproben bzw. Fraktionen haben ein niedrigeres Verhältnis  $Fe_2O_3/FeO$  als Proben, deren Haupttonkomponente der

Illit ist (Illit = dioktaedrisch; Corrensit = trioktaedrisch). Sie sind relativ an FeO angereichert.

b) Von den Fraktionen  $< 2 \mu\phi$  der Proben E13, M5 und E944, die etwa gleiche Farbe und gleichen Mineralbestand aufweisen, zeigt die Bohrprobe E944 ein niedrigeres Verhältnis  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  als die beiden Tagesproben. Der Gehalt an 3wertigem Eisen ist ungefähr gleich. Beim FeO-Gehalt der Tagesproben ist auch im absoluten Wert ein Defizit festzustellen, so daß auch der Gesamteisen-gehalt diesen Unterschied widerspiegelt.

c) Das Verhältnis  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  in den Bohrproben ändert sich mit der Farbe der Probe. Auch hier ist es wichtig, nur Proben oder Fraktionen mit ungefähr gleichem Mineralbestand zu vergleichen. Die rotbraune Bohrprobe *Bila* zeigt eine starke  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anreicherung gegenüber der dunkelgrauen Bohrprobe E944. Der FeO-Gehalt ist in beiden Proben etwa gleich.

d) Ganz anders ist es nun, wenn man, ausgehend von etwa gleichem Mineralbestand, Übertageproben verschiedener Farbe auf Menge und Verteilung ihres Eisengehaltes prüft. Es sind 3 Proben mit Illitvormacht. Hier ergibt sich trotz des Farbunterschiedes bei M1 (rotbraun, karbonatfreier Rückstand), E6 (grün, karbonatfreier Rückstand) und M8E  $< 2 \mu\phi$  (grün) ein etwa gleicher Gesamteisen-gehalt und ein Verhältnis  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , das den Farbunterschied nicht wiedergibt. Der nach unten abweichende Wert für dieses Verhältnis bei der Fraktion M8E  $< 2 \mu\phi$  erklärt sich dadurch, daß die weiter unten erwähnten Eisenoxyd-ausscheidungen mehr in den gröberen Fraktionen angereichert sind.

Eine Analyse einer illitreichen (corrensit- und chloritarmen) Bohrprobe stand nicht zur Verfügung.

Aus diesen Beobachtungen muß man folgern, daß in den Übertageproben eine nachträgliche, wohl oberflächengebundene bzw. -beeinflusste Oxydation von Eisen stattgefunden haben muß.

Diese Feststellung wird gestützt durch die schon weiter oben beschriebene mikroskopische Beobachtung von zahlreichen braunroten, zum Teil scharfe Sechsecke bildenden Ausscheidungen von Eisenoxyd auf den Tonmineralen, Tonaggregaten und größeren Chloritblättchen der grünen, graugrünen und grauen Übertageproben, z. B. M8 und M6 und durch die Beobachtung, daß die Chloritblättchen der Bohrproben weitgehend frei von Eisenoxydausscheidungen, intensiver grün gefärbt, höher lichtbrechend, also eisenreicher sind.

Dieses Eisenoxyd hat wegen seiner relativen Grobkörnigkeit ( $\sim 1 \mu\phi$ ) keinen färbenden Einfluß auf die grauen und grünen Übertageproben.

Dagegen verdanken die roten und rotbraunen Proben ihre Farbe der Tatsache, daß der Hämatit hier in feinsten Verteilung und Korngröße vorliegt<sup>35</sup>.

Für die Herkunft oder die Bildungsbedingungen des Hämatits der roten und rotbraunen Proben gibt es verschiedene Möglichkeiten:

a) Die roten Schichten sind Abtragungsmaterial älterer roter Gesteine oder Sedimente<sup>3</sup>.

b) Klimatisch bedingte Bildung von Eisenoxyd bei der Ablagerung.

Die Ablagerungsbedingungen (seichte, periodisch eindampfende Meeresbecken, Reliefschwankungen, erhöhte Temperatur usw.) schließen eine solche Entstehungsmöglichkeit nicht aus.



c) Ein Teil des Pigmentes kann aus Hydraten stammen, die in Lösung transportiert wurden und sich durch Dehydration in Hämatit umwandelten<sup>40</sup>.

Ob die Farbe der grünen und graugrünen Schichten primär ist oder durch Reduktion aus rotem Material während oder nach der Ablagerung entstanden ist, kann nicht geklärt werden. Die Tatsache, daß der Gesamteisengehalt und die Verteilung auf  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in den drei chemisch untersuchten illitreichen Tagesproben trotz des Farbunterschiedes annähernd gleich ist, braucht nicht die primäre Natur der grünen Farbe bestätigen. Durch Reduktionswirkung kann rotes Material entfärbt worden sein. Das dabei entstehende  $\text{Fe}^{2+}$  kann in die während der Diagenese entstehenden Minerale (Tonminerale) eingebaut, nachträglich durch Oberflächeneinwirkung oxydiert und als Eisenoxydkörner wieder ausgeschieden worden sein. Solche Ausscheidungen wurden beobachtet.

Das reduzierende Agens ist nicht bekannt. Der Mineralbestand in roten und grünen Schichten ist gleich. Ob die Entfärbung ganzer Schichten, parallel zur Schichtung, durch organische Substanz hervorgerufen werden konnte, ist fraglich (Tabelle 13).

Der oxydierende Einfluß von Schwefelkieskörnern war minimal. Der Schwefelgehalt einiger untersuchter Proben ist sehr niedrig (Tabelle 12).

Man kann nun aber noch fragen, ob organische Substanz eine farbgebende Rolle spielt. Dies trifft für die dunkelgrauen Proben vom Aufschluß bei Reckershausen und die dunkelgrauen Bohrproben zu, deren Farbe dem relativ hohen Kohlenstoffgehalt zugeschrieben werden kann (Tabelle 13).

Für die Grünfärbung wurden bisher oft Chloritblättchen verantwortlich gemacht. Aber in den hier untersuchten Proben kann nur der Illit farbgebend wirken. Denn in den feinsten Fraktionen — und bei der Farbgebung kommt es nur auf feinste Verteilung an — ist immer bedeutend mehr Illit als Chlorit und Corrensit vorhanden. Die in gröberen Fraktionen beobachteten Chlorit- und Muskovitblättchen sind nie so häufig wie die daneben vorliegenden illitreichen Aggregate. Bei illitreichen dunkelgrauen Proben wird die grüne Eigenfarbe dieses Minerals durch den Einfluß des Kohlenstoffs verdeckt.

Standardillite aus der Tonmineralsammlung des Göttinger Mineralogischen Instituts (z. B. Illit von Morris und Illit von Fithian) zeigen ähnliche grüne bis schmutziggrüne Farben wie die hier untersuchten illitreichen Mergel und ihre karbonatfreien Rückstände.

Die Proben, die neben Illit auch viel Corrensit (E13, M5, auch M6 und M9) und Chlorit (R8, R30) enthalten, sind immer hellgrau, eventuell auch graugrün gefärbt, auch in den feinen, karbonatfreien Fraktionen, so daß man diese Farbtonung dem Corrensit bzw. dem Chlorit zuschreiben kann.

**2. Der idiomorphe, authigene Quarz.** Für die genetische Deutung des idiomorphen Quarzes ist die Tatsache sehr wichtig, daß er Anhydriteinschlüsse besitzt, d. h. nur in solchen Proben auftritt, die ursprünglich Gips oder Anhydrit enthielten und heute in tonig-weicher Ausbildung vorliegen. Zur Zeit der Quarzbildung lag, wie die Einschlüsse zeigen, das Calciumsulfat als Anhydrit vor. Der Quarz ist, da er keine anderen Einschlüsse, z. B. von Karbonat oder Tonmineralen aufweist, im Anhydrit oder in anhydritreichen Partien gewachsen.

Das Auftreten von idiomorphen Quarzen in Gips oder Anhydrit ist allgemein bekannt und z. B. von DREIZLER<sup>12</sup> im Zechsteingips von Hundelshausen (Blatt

Allendorf) (idiomorpher Quarz mit Anhydriteinschlüssen) und von SCHMITZ<sup>41</sup> im unteren Gipskeuper bei Kulmbach beschrieben worden. Merkwürdigerweise fand SCHMITZ, obwohl er Bildung im Sediment und im Gips annimmt, in dem diese Quarze schwimmen, nur Limonit- und Glimmereinschlüsse.

Die Herkunft der Kieselsäure (für den Quarz) braucht nicht mit der Anwesenheit von Gips oder Anhydrit zusammenzuhängen, wohl aber ihre Abscheidung. Ausschlaggebend ist das  $p_H$  der Porenlösung. Im karbonatischen Milieu wird wegen des schwach alkalischen  $p_H$  mit höherer  $SiO_2$ -Löslichkeit zu rechnen sein als in gips- oder anhydritreichen Partien, wo ein niedrigeres  $p_H$  zu erwarten ist. Laborversuche ergaben bei fein gepulvertem Calcit (4 g auf 300 ml Wasser) nach 6tägigem Schütteln bei Zimmertemperatur ein  $p_H$  von 8,7, bei Anhydrit unter den gleichen Bedingungen  $p_H$  6,7 und bei einer ebenso erhaltenen Gipslösung  $p_H$  6,3. Der  $p_H$ -bedingte Unterschied der Löslichkeit von  $SiO_2$  ist zwar nach den neuesten Versuchen von CORRENS und RICKE (1959) (persönliche Mitteilung) in diesem Bereich nicht groß, könnte aber unter Umständen genügen, eine Lösung, die von karbonatreichen Partien in calciumsulfatreiche Schichten wandert, infolge der  $p_H$ -Änderung schwach an  $SiO_2$  zu übersättigen. Es wird Kieselsäure abgeschieden. So erklärt sich die Tatsache, daß die idiomorphen Quarze nur in ehemals calciumsulfatreichen Proben gefunden wurden. Auch CORRENS<sup>10</sup> nimmt eine Bildung aus schwach übersättigten echten Lösungen an.

Dieser Vorgang der Quarzbildung braucht sich nun nicht unbedingt da abgespielt zu haben, wo heute der Quarz gefunden wird. Man könnte nämlich auch annehmen, daß das Calciumsulfat nicht im untersuchten Sediment entstanden ist, sondern eingeschwemmt wurde. Die ursprünglich schon vorhandenen Quarze hätten wegen der Verpackung durch Anhydrit oder Gips den Transport unversehrt überstehen können und wären dann durch die Auslaugung des Sulfats freigelegt worden. Da in den Proben, in denen idiomorpher Quarz gefunden wurde, heute kein freies Calciumsulfat mehr vorhanden ist, kann nichts über dessen Form und Ausbildung gesagt werden.

Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß das Calciumsulfat durch verstärktes Eindampfen des Meerwassers ausgeschieden wurde (s. weiter unten) und der Quarz sich in den hier untersuchten Sedimenten gebildet hat, also authigen ist.

**3. Das Magnesium und die Diagenese.** Das Magnesium ist eines der häufigsten Elemente in allen untersuchten Bohr- und Übertageproben (s. chemische Analysen und Zusammensetzung der Minerale). Neben den sehr magnesiumreichen Tonmineralen Corrensit (~30 Gew.-% MgO) und Chlorit (~30 Gew.-% MgO) sind in fast allen Proben erhebliche Mengen von Dolomit (~22 Gew.-% MgO) vorhanden. Auch der Illit, der bis 50% der Gesamtprobe ausmacht, hat nach der chemischen Analyse einen deutlichen MgO-Gehalt (~5 Gew.-%).

Die Tatsache, daß in den tonig-weichen Proben Anhydrit als Einschuß im idiomorphen Quarz vorkommt, weist darauf hin, daß diese Schichten in abgeschnürten Becken zur Ablagerung kamen, deren Wasserinhalt schon soweit eingedampft war, daß in der Salzausscheidungsfolge (BORCHERT<sup>4</sup>, JÄNECKE<sup>24</sup>) mindestens die Stufe der Gipsausscheidung erreicht war. Das Fehlen von Gipseinschlüssen im authigenen Quarz zeigt, daß, falls das Calciumsulfat primär als Gips abgeschieden wurde, die diagenetische Umwandlung in den Anhydrit noch vor Beginn des diagenetischen Quarzwachstums vor sich gegangen sein muß.

Wenn aber die Eindampfung der Beckenfüllung periodisch so weit ging, daß es zur Calciumsulfatabscheidung kam, dann muß auch mit einer vorausgehenden bzw. gleichzeitigen Karbonatfällung gemäß der theoretischen Ausscheidungsfolge beim Eindampfen von Meerwasser<sup>4, 24</sup> gerechnet werden. So kann zumindest das Karbonat der ehemals anhydrithaltigen Lagen als anorganisch gefällt angesehen werden, mit großer Wahrscheinlichkeit auch das Karbonat der anderen, festen und anhydritfreien Mergel.

Die gleichmäßige Korngröße, die Rhomboederform und der zum Teil vorhandene Zonarbau der Dolomitmörner in den mikroskopisch untersuchten tonig-weichen Proben sind aber nicht unbedingt ein Beweis für die primäre Natur des Karbonats als Dolomit.

In einer Probe, E46, konnte im Dünnschliff neben dem gleichmäßig gekörnten Dolomit der Grundmasse auch detritisches Karbonat beobachtet werden, und zwar in Form von stark gerundeten größeren Geröllen.

Wir haben es also im Bereich der bunten dolomitischen Mergel und tonig-weichen Zwischenlagen mit mehreren, unvollständigen Eindampfungsperioden zu tun, die in den meisten Fällen nur das Stadium der Karbonatabscheidung, in anderen Schichten auch die Gips- oder Anhydritstufe erreicht haben.

Es spricht vieles dafür, daß nur die heute tonig-weich vorliegenden Schichten anhydrit- oder gipshaltig waren (Ausnahme M5) und erst bei dem durch Atmosphärien bedingten Weglösen des Sulfats gelockert und weich wurden. Dabei wird das Karbonat (Dolomit) relativ angereichert. Außerdem wird die Bildung von Calcit ermöglicht (s. weiter unten).

Wenn man annimmt, daß Chlorit und Corrensit und vielleicht auch der Dolomit diagenetisch durch Neu- oder Umbildung im Sediment entstanden sind, erhebt sich die Frage, woher das für diese Prozesse benötigte Magnesium stammt oder herzuleiten ist.

Wenn man vom Meerwasser ausgeht, das etwa 0,128%  $Mg^{++}$  enthält, und dieses eindampft, ändert sich die Mg-Konzentration vom Anfang bis zum Ende der Gipsausscheidung von  $\sim 2$  bis  $\sim 16$  g Mg im Liter. Bei einem angenommenen Porenvolumen von 50% im frisch abgelagerten Sediment stehen im Kubikmeter des unverfestigten Sediments aus der Porenlösung 1000—8000 g Mg zur Verfügung.

Die magnesiumärmsten untersuchten Proben enthalten, wenn man ein gleiches Porenvolumen von 50% bei der Ablagerung annimmt, pro Kubikmeter mindestens 15 kg Mg in Minerale eingebaut. Das ist das 2—15fache des Angebotes aus der Porenlösung.

Es sieht so aus, als ob ein unüberbrückbares Defizit an Magnesium vorhanden wäre, besonders da viele Proben durch höheren Dolomitgehalt und größeren Chlorit- und Corrensitreichtum noch magnesiumreicher sind und außerdem in vielen Proben durch das Fehlen von Anhydrit oder Gips die Konzentration der Beckenfüllung nur die untere Grenze des obigen Beispiels erreicht.

Man muß aber auf der anderen Seite berücksichtigen, daß das Porenvolumen während und kurz nach der Ablagerung in Wirklichkeit größer gewesen sein kann (bei unverfestigten Kalken bis 80%<sup>15</sup>, bei tonigen Sedimenten je nach Tongehalt 50—90%<sup>8, 15</sup>), so daß das Mg-Angebot aus der Porenlösung größer und gleichzeitig die Menge des festen Sedimentmaterials im Kubikmeter kleiner sein wird.

Ferner war für die Zeit der intensiven diagenetischen Prozesse in vielen Proben noch eine unbekannte Menge Gips bzw. Anhydrit vorhanden, die den relativen Anteil an Tonsubstanz entsprechend heruntersetzt.

Außerdem muß berücksichtigt werden, daß nicht nur der Mg-Vorrat einer einzigen Porenfüllung zur Verfügung stand, sondern daß, solange die Porenlösung mit der Beckenfüllung in Verbindung stand, bei einem auftretenden Konzentrationsgefälle dauernd Magnesium nachdiffundieren konnte.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Mg-Ionen oder  $\text{MgSO}_4$ -Molekülen ist vom Konzentrationsgefälle und von spezifischen Eigenschaften des Sediments abhängig (z. B. Größe und Gestalt des Porenraumes) und kann deshalb hier nur ungenau angegeben werden. Sie wird in der Größenordnung von maximal 1 cm pro Jahr liegen<sup>20</sup>.

Schließlich sollte ebenfalls noch beachtet werden, daß das detritische feinste Tonmaterial, aus dem sich Chlorit und Corrensit gebildet haben können, ursprünglich schon einen gewissen Mg-Gehalt besessen hat.

Man kann also die zur diagenetischen Neu- oder Umbildung der Tonminerale benötigte Mg-Menge aus der Porenlösung und dem durch Eindampfen konzentrierten Meerwasser herleiten.

FÜCHTBAUER u. GOLDSCHMIDT<sup>18</sup> bezeichnen die thermische Stabilität des Chlorits im Zechstein (s. auch Tabelle 2) als Beweis für eine echte diagenetische Neubildung und bezweifeln eine Entstehung durch Einlagerung von Brucit-schichten in ursprünglich vorhandenen Montmorillonit. Die Chloritbildung in den Salztonen wird nach ihrer Ansicht über die Lösung erfolgen, wobei stark abgebaute Tonmineralsubstanz das Ausgangsmaterial war.

Theoretisch könnte auch der Dolomit als Mg-Lieferant bei der Umbildung oder Neubildung der Tonminerale angesehen werden. Da aber seine primäre Natur und folglich seine Anwesenheit schon während der Diagenese der Tonminerale nicht bewiesen werden kann, mikroskopisch nie Körner mit Auflösungserscheinungen beobachtet wurden und röntgenographisch in allen harten Mergeln kein Calcit festgestellt werden konnte, ist diese Möglichkeit nicht wahrscheinlich.

Der in den meisten tonig-weichen Mergeln neben Dolomit vorhandene Calcit ist zum Teil eine jüngere Bildung, denn er schließt Dolomitmörner und toniges Material ein und ist oft idiomorph ausgebildet. Er tritt aber nur in solchen Proben auf, von denen man mit ziemlicher Sicherheit behaupten kann, daß sie früher Anhydrit oder Gips enthielten. Der eingeschlossene Dolomit zeigt keine Lösungserscheinungen und entspricht auch in der Korngröße und Kornform dem freien Dolomit. Das Calcium des Calcits muß wohl am ehesten aus dem Calciumsulfat hergeleitet werden, da bei dessen Auflösung die Porenlösung stark an Ca-Ionen konzentriert wurde.

Als weitere Folge der durch diesen Vorgang auch an Sulfat-Ionen angereicherten Porenlösung ist das in mehreren Proben festgestellte Auftreten von Baryt anzusehen.

### Zusammenfassung

27 Proben (Mergel mit Dolomit als Karbonatkomponente, tonig-weiche Mergel mit Dolomit und Calcit) des Steinmergelkeupers und der Roten Wand aus Übertageaufschlüssen 15 km südlich von Göttingen (Marzhausen, Reckershausen,

Elkershausen, Friedland) und aus Bohrungen in Nordwestdeutschland (Bielefeld, Eddesse, Sterup-Steinfeld) wurden quantitativ auf Mineralbestand und Korngrößenverteilung untersucht. Einige weitere Proben aus dem Stadtgebiet und der nördlichen Umgebung Göttingens wurden qualitativ bearbeitet.

Zur Entfernung des Karbonats wurden 4 molare Essigsäure, 4%ige Monochloressigsäure, 0,5 normale Salzsäure und der Kationenaustauscher Amberlite IRC 50 verwendet. In Parallelversuchen wurde der Einfluß dieser Reagenzien auf den Mineralbestand jeweils der gleichen Probe geprüft und keine erkennbare Änderung festgestellt.

Die tonig-weichen Proben wurden nur mit 0,01 n Ammoniak behandelt und aufbereitet.

Die untersuchten Gesteine variieren nach ihrem Karbonatgehalt zwischen mergeligem Ton und Mergel (6–70% Karbonat). Eine Abhängigkeit des Karbonatgehaltes von der Farbe oder Zusammenhänge innerhalb der Profile sind nicht zu erkennen. Das Karbonat ist in den meisten Proben nur Dolomit. Calcit neben Dolomit tritt nur in den tonig-weichen Proben auf.

Der Mineralbestand der im Atterberg- und Siebverfahren abgetrennten Korngrößenklassen wurde mikroskopisch und röntgenographisch ermittelt. Aggregate sind in den groben Fraktionen vieler Proben sehr zahlreich. Ihr Mineralbestand wurde röntgenographisch bestimmt und brachte keine neuen Mineral Komponenten.

Haupttonkomponente der meisten Proben ist dioktaedrischer Illit (bis 50% der Gesamtprobe, bis 70% des karbonatfreien Rückstandes). Chlorit ( $\sim$  Klinkchlor) ist, meist in geringen Mengen, ebenfalls immer vorhanden (bis 15%), in vielen Proben auch Corrensit (bis 20% der Gesamtproben, bis 30% des karbonatfreien Rückstandes). Der Quarzgehalt schwankt von 5–35% in den Gesamtproben bzw. bis 45% im Rückstand. In den tonig-weichen Proben ist idiomorpher Quarz mit Anhydriteinschlüssen nicht selten. Der Plagioklasgehalt liegt um 5% in den Gesamtproben bzw. 5–20% im Rückstand. In einer Probe kommt reichlich idiomorpher Albit vor. Orthoklas, Zirkon und Turmalin sind selten. Baryt ist in 3 Proben vorhanden. Die Rotfärbung vieler Proben wird durch feinst verteilten Hämatit verursacht. Für die dunkelgraue Farbe ist der Kohlenstoffgehalt, für die grünliche Farbe vieler Proben der Illit verantwortlich. Chlorit- und corrensitreiche Proben sind hellgrau gefärbt.

Der Mineralbestand der fünf untersuchten Bohrproben weicht nicht vom Durchschnitt der Übertageproben ab. Bei den Übertageproben konnte als einziger Unterschied eine sekundäre Oxydation von Eisen festgestellt werden: Viele Chloritblättchen sind, im Gegensatz zu solchen der Bohrproben, gebleicht und voller Eisenoxydausscheidungen.

Die chemische Analyse von 5 Gesamtproben und 6 Fraktionen  $< 2 \mu\phi$  erlaubte die Berechnung der ungefähren chemischen Zusammensetzung des Illits und des Corrensits. Der hohe Magnesiumgehalt der Proben ist an den Dolomit und die neugebildeten Tonminerale (Chlorit und Corrensit) gebunden.

Das zur diagenetischen Neu- oder Umbildung dieser Minerale benötigte Magnesium kann aus der Porenlösung bzw. der zur Zeit der Ablagerung durch periodisches Eindampfen konzentrierten Beckenfüllung hergeleitet werden.

Zum Schluß danke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS sehr für die Überlassung dieser Arbeit und sein förderndes Interesse während ihrer Entstehung.



Ebenso danke ich Frau Dr. P. SCHNEIDERHÖHN, Herrn Priv.-Doz. Dr. O. BRAITSCH und Herrn Dr. F. LIPPMANN für wertvolle Ratschläge und Hinweise sowie vielen anderen für anregende Diskussionen.

### Literatur

- <sup>1</sup> BECKMANN, H.: Zur Anwendung von Essigsäure in der Mikropaläontologie. *Paläont. Jb.* **26** (1952).
- <sup>2</sup> BECKMANN, H.: In H. FREUND, *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Bd. 2, Teil 3, S. 150. Frankfurt: Umschauverlag 1958.
- <sup>3</sup> BONTE, A., et P. CELET: Sur la signification des sediments rouges et verts du Trias du Jura français. *Geol. Rdsch.* **43**, 342—350 (1955).
- <sup>4</sup> BORCHERT, H.: Die Salzlagerstätten des deutschen Zechsteins, ein Beitrag zur Entstehung ozeaner Salzablagerungen. *Arch. Lagerstättenforsch.* **67** (1940).
- <sup>5</sup> BRADLEY, W. F., and C. E. WEAVER: A regulary interstratified chlorite-vermiculite clay mineral. *Amer. Mineralogist* **41**, 497—504 (1956).
- <sup>6</sup> BRINDLEY, G. W.: X-ray identification and crystal structure of clay minerals. London: The Mineralogical Society 1951.
- <sup>7</sup> BRINDLEY, G. W., and F. H. GILLERY: X-ray identification of chlorite species. *Amer. Mineralogist* **41**, 169—186 (1956).
- <sup>8</sup> CORRENS, C. W., in: Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Ozeans. *Meteor-Expedition*, Bd. 3, Teil 3. 1937.
- <sup>9</sup> CORRENS, C. W.: Einführung in die Mineralogie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949.
- <sup>10</sup> CORRENS, C. W.: Zur Geochemie der Diagenese. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1**, 49—54 (1950).
- <sup>11</sup> CORRENS, C. W., u. W. SCHOTT: Vergleichende Untersuchungen über Schlamm- und Aufbereitungsverfahren von Tonen. *Kolloid-Z.* **61**, 68—80 (1932).
- <sup>12</sup> DREIZLER, I.: Unveröffentlicht.
- <sup>13</sup> EARLEY, J. W., G. W. BRINDLEY, W. J. McVEAGH and C. R. VAN DEN HEUVEL: A regulary interstratified montmorillonite-chlorite. *Amer. Mineralogist* **41**, 258—267 (1956).
- <sup>14</sup> ECKHARDT, F. J.: Über Chlorite in Sedimenten. *Geol. Jb.* **75**, 437—474 (1958).
- <sup>15</sup> ENGELHARDT, W. v.: Der Porenraum der Sedimente — Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen, Bd. 2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.
- <sup>16</sup> FÜCHTBAUER, H.: Die nichtkarbonatischen Bestandteile des Göttinger Muschelkalkes mit besonderer Berücksichtigung der Mineralneubildungen. *Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **2**, 235—254 (1950).
- <sup>17</sup> FÜCHTBAUER, H.: Zur Entstehung und Optik authigener Feldspäte. *Neues Jb. Mineral. Geol. Paläont., Mh.*, 9—23 (1956).
- <sup>18</sup> FÜCHTBAUER, H., u. H. GOLDSCHMIDT: Die Tonminerale der Zechsteinformation. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6**, 320—345 (1959).
- <sup>19</sup> GRIM, R. E., R. H. BRAY and W. F. BRADLEY: The mica in argillaceous sediments. *Amer. Mineralogist* **22**, 813—829 (1937).
- <sup>20</sup> HAGERMAN, T. H.: Saltvandring i bergarter. *Tekn. Tidskr. H.* **13** (1956).
- <sup>21</sup> HARDER, H.: Beitrag zur Geochemie des Bors. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen* Nr 6 (1959).
- <sup>22</sup> HENDRICKS, St. B., and C. S. ROSS: Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. *Amer. Mineralogist* **26**, 683—708 (1941).
- <sup>23</sup> HONEYBORNE, D. B.: The clay minerals in the Keuper Marl. *Clay Minerals Bull.* **1**, 150—155 (1951).
- <sup>24</sup> JÄNECKE, E.: Eine graphische Darstellung der Gewichtsverhältnisse bei den ozeanischen Salzablagerungen. *Kali* **6**, 255 (1912).
- <sup>25</sup> JASMUND, K.: Die silicatischen Tonminerale. Weinheim: Verlag Chemie 1955.
- <sup>26</sup> JASMUND, K.: In P. SCHNEIDERHÖHN, *Exkursionsführer in die Umgebung von Göttingen*. IV. Int. Sedimentologen-Tagg, Göttingen 1954.
- <sup>27</sup> JOHNS, W. D., R. E. GRIM and W. F. BRADLEY: Quantitative estimation of clay minerals by diffraction methods. *J. Sediment. Petrol.* **24**, 242—251 (1954).
- <sup>28</sup> KOENEN, A. v.: *Geol. Blatt Reinhausen*, herausgeg. v. d. Kgl. Preuß. Geolog. Landesanstalt 1893, Liefg 62.



- <sup>29</sup> KUMM, A.: Das Mesozoikum in Niedersachsen (Trias und Lias). Geologie und Lagerstätten Niedersachsens, Bd. 2, 1941.
- <sup>30</sup> LIPPMANN, F.: Die Methoden der Korngrößenanalysen von Ziegeltonen und die Darstellung ihrer Ergebnisse. Ziegelindustrie. H. 2 (1953).
- <sup>31</sup> LIPPMANN, F.: Über einen Keuperton von Zaisersweiher bei Maulbronn. Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 4, 130—134 (1954).
- <sup>32</sup> LIPPMANN, F.: Anwendungsmöglichkeiten der Guinier-Kamera nach v. WOLFF bei der röntgenographischen Tonuntersuchung. Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 4, 251—254 (1954).
- <sup>33</sup> LIPPMANN, F.: Clay minerals from the Röt member of the Triassic near Göttingen, Germany. J. Sediment. Petrol. 26, 125—139 (1956).
- <sup>34</sup> LLOYD, R. M.: A technique for separating clay minerals from limestones. J. Sediment. Petrol. 24, 218 (1954).
- <sup>35</sup> MCCARTHY, G. R.: Colors produced by iron in minerals and the sediments. Amer. J. Sci., Ser. V 11/12, 17—36 (1926).
- <sup>36</sup> NIEMANN, H.: Untersuchungen am Grauen Salzton der Grube „Königshall-Hindenburg“, Reyershausen bei Göttingen. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 7, 137—165 (1960).
- <sup>37</sup> RAY, S., H. R. GAULT and CH. G. DODD: The separation of clay minerals from carbonate rocks. Amer. Mineralogist 42, 681—686 (1957).
- <sup>38</sup> RICKE, W.: Beitrag zur Geochemie des Schwefels. Diss. Göttingen 1960 (im Druck).
- <sup>39</sup> SAMUELSON, O.: Ion exchangers in analytical chemistry. New York: Wiley & Sons, Stockholm: Almqvist & Wiksell 1953.
- <sup>40</sup> SCHELLMANN, W.: Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit. Chem. d. Erde 20, 104—135 (1959).
- <sup>41</sup> SCHMITZ, H. H.: Über die mineralogische Zusammensetzung des unteren Gipskeupers, nach einem Bohrprofil. Geol. Jb. 77, 59—94 (1959).
- <sup>42</sup> SCHWARZENBACH, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Ferdinand Enke 1957.
- <sup>43</sup> SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis of silicate rocks. Geological Survey Bull. 1036—C, revised from Circular 165, US Government Printing Office, Washington 1956.
- <sup>44</sup> TORNQUIST, A.: Der Gypskeuper in der Umgebung von Göttingen. Diss. Göttingen 1892.
- <sup>45</sup> TRÖGER, W. E.: Tabellen zur optischen Bestimmung gesteinsbildender Minerale, 2. Aufl. Stuttgart 1956.
- <sup>46</sup> WEAVER, C. E.: Geologic interpretation of argillaceous sediments. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists 42, 254—271 (1958).
- <sup>47</sup> WOLFF, T. v.: Beschreibung einer leicht justierbaren Guinier-Kamera für alle Winkelbereiche. Heidelb. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 4, 243—250 (1954).
- <sup>48</sup> YODER, H. S., and H. P. EUGSTER: Synthetic and natural Muscovites. Geochim. et Cosmochim. Acta 8, 225—280 (1955).

Dr. WOLFRAM ECHLE

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Göttingen, Lotzestr. 16/18

Aus den Mineralogischen Anstalten der Universität Göttingen

## Neue Daten für Lüneburgit und Sulfoborit

Von

OTTO BRAITSCH

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 23. Januar 1961)

### Zusammenfassung

1. An einem neuen Vorkommen von Lüneburgit aus der Grube Königshall-Hindenburg, Meyershausen, ergab sich  $a_0$  9,81;  $b_0$  7,62;  $c_0$  10,10 Å;  $\beta = 97,4^\circ$ ; Raumgruppe  $A_2^2$ ,  $A2m$  oder  $A2$ ;  $Z = 2 \{Mg_3[(PO_4)_2 B_2O(OH)_4] \cdot 6H_2O\}$ . Die Kristalle sind gestreckt nach  $a$  und zeigen bevorzugt die Formen (011) ( $01\bar{1}$ ), welche auch beste Spaltflächen sind, ferner (100).  $n_\gamma$  liegt parallel  $b$ ,  $n_\beta/a$  auf (010) beträgt  $-32^\circ$ .

Ein zweites neues Vorkommen ergab etwas unterschiedliche Gitterkonstanten, die auf isomorphen Ersatz zurückgeführt werden.

2. An Sulfoborit von Westeregeln bei Staßfurt ergab sich:

$$a_0 = 7,79; b_0 = 12,54; c_0 = 10,14_3 \text{ Å.}$$

$$Z = 4 \{Mg_3[SO_4(BO_2OH)_2] \cdot 4H_2O\}. \text{ Raumgruppe: } Pcmn - D_{2h}^{16}.$$

Der Wassergehalt wird aus neuen Erhitzungskurven abgeleitet.

### I. Lüneburgit $Mg_3(PO_4)_2B_2O(OH)_4 \cdot 6H_2O$

*Vorkommen.* NOELLNER<sup>8</sup> entdeckte den Lüneburgit im vergipsten Hauptanhydrit des Lüneburger Salzstockes (Lokalität „Gipsberg“), benannte ihn und gab eine genaue Analyse an, die später von BILTZ u. MARCUS<sup>1</sup> bestätigt wurde. Das Mineral wurde mineralogisch von O. MÜGGE untersucht (s. BILTZ u. MARCUS<sup>1</sup>). Am Fundpunkt Lüneburg tritt es in derben oder meist feinschuppigen weißen Klümpchen auf. Auch in den Kalisalzen von New Mexico wurde Lüneburgit nachgewiesen (SCHALLER u. HENDERSON<sup>9</sup>).

In der Grube Königshall-Hindenburg, Meyershausen bei Göttingen ( $9^\circ 59,7' E$ ;  $51^\circ 36,6' N$ ), wurde das Mineral in 2 Proben festgestellt. Die erste Fundstelle ist am Rande einer kleinen Aufschubung im „Älteren Steinsalz“ Na 2 $\gamma$ , etwa 10 m unter dem vertaubten Kalilager (Querschlag 2, 784 m Sohle, 22 m hinter dem Wagenumlauf). Das Nebengestein ist ein Anhydrit-Halit mit sehr starker Neubildung von sphaerolithischem bis strahligem Anhydrit. Der unlösliche Rückstand besteht in der Fraktion  $>60 \mu$  aus vorwiegend Boracit neben etwas Quarz, sehr wenig Coelestin, Flußspat, Pyrit, Magnetit. Der Lüneburgit tritt in einzelnen prismatischen idiomorphen Kristallen von 1–2 mm Länge,  $1/4$ – $1/2$  mm Dicke auf. Auf dem Reflexions-Goniometer waren sie nicht einmeßbar, da alle Flächen völlig matt sind. Die Formenentwicklung konnte aber aus der röntgenographischen Untersuchung ermittelt werden (s. unten). Die Kristalle sind trübweiß und zeigen unter dem Mikroskop eine typische Sanduhrstruktur durch die Anordnung der Anhydriteinschlüsse.

Der 2. Fundpunkt ist in der oberen Hartsalzzone K2S(H) des Flöz Staßfurt (700 m Sohle, 50 m N des Querschlags zum Blindschacht 3). Das Nebengestein ist ein normaler Anhydrit-Sylvin-Halit. Im wasserunlöslichen Rückstand tritt überdurchschnittlich viel Boracit auf (0,03% des Gesamtgesteins, Pseudowürfel bis 1 mm Kantenlänge, dunkelgrün, zonar,  $n_{\beta}(\text{Kern}) \approx n_{\beta}(\text{Hülle}) = 1,69-1,70$ ). Der Lüneburgit war nur in wenigen, langgestreckten Körnern (bis 3 mm lang, bis 1 mm dick) vorhanden, ohne deutliche kristallographische Umgrenzung, von graugrüner Farbe durch reichlich Anhydrit + Ton-Einschlüsse, die gleichmäßig verteilt sind.

*Gittergeometrie und Morphologie.* Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung (Weissenberg- und Precession-Aufnahmen um verschiedene Zonen) sind für beide Vorkommen in Tabelle 1 enthalten. Sie bestätigen MÜGGE'S Annahme (in BILTZ u. MARCUS<sup>1</sup>) monokliner Symmetrie. Die beobachteten Auslöschungen:

$$hkl \text{ nur vorhanden mit } k + l = 2n$$

führen auf die 3 charakteristischen Raumgruppen  $A_m^2$ , Am, A2. Beim jetzigen Stand der Kenntnis ist noch keine gesicherte Auswahl aus diesen 3 Raumgruppen möglich. Die vorhandenen Atome lassen sich auf den Punktlagen jeder der 3 Raumgruppen unterbringen.

Eine Prüfung auf Piezoelektrizität hatte allerdings ein negatives Ergebnis, doch könnte der in der Raumgruppe Am und A2 zu erwartende piezoelektrische Effekt für die angewandte Meßtechnik zu klein sein.

Bezogen auf die in Tabelle 1 angeführte Aufstellung sind die Kristalle gestreckt nach [100] und zeigen als Hauptformen (011) (011) (100), wie sich bei Kristallen aus dem Älteren Steinsalz aus Precession-Aufnahmen ergab. Sie zeigen ziemlich vollkommene Spaltflächen nach (011) und (011), die sich unter einem berechneten Winkel von  $74,5^\circ$  schneiden, ferner undeutliche Spaltbarkeiten nach (010) und (100) (?). Die von MÜGGE untersuchten Kristalle (Spaltblättchen?) von Lüneburg sind taflig nach (100), bezogen auf die hier benutzte Aufstellung, und zeigen die Spaltrisse nach (011) und (011). MÜGGE hatte einen ungefähren Spaltwinkel von  $73^\circ$  beobachtet.

*Physikalische Eigenschaften* (s. Tabelle 1). Die Härte war nicht bestimmbar. Die gemessene Dichte (Schwebemethode, Bromoform-Benzolgemisch) ist von beiden Fundpunkten korrigiert worden durch Abzug von 10%-Anhydriteinschlüssen, die mikroskopisch ermittelt wurden; wegen dieser Korrektur sind die Dichteangaben unsicher. Für Lüneburgit von Lüneburg wird  $D = 2,05$  angegeben. Die Brechungsindices (Immersionmethode mit  $\lambda$ -Variation) stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Angaben von SCHALLER u. HENDERSON<sup>9</sup> überein, die optische Orientierung war bisher nicht bekannt. Charakteristische Ultrarotbanden wurden für das Vorkommen von Lüneburg von H. MOENKE<sup>6</sup> mitgeteilt.

*Chemische Zusammensetzung.* Für eine chemische Analyse war nicht genügend Material vorhanden. Spektralanalytisch wurden Mg und B als Hauptkomponenten nachgewiesen. Das Pulverdiagramm stimmt mit dem des Lüneburgits von Lüneburg überein, so daß die Identität genügend gesichert ist.

Tabelle 1. Gittergeometrie und physikalische Eigenschaften des Lüneburgits von Reyershausen

Fundpunkt	Na 2 $\gamma$	K 2 S <sub>(H)</sub>	Fundpunkt	Na 2 $\gamma$	K 2 S <sub>(H)</sub>
Gittergeometrie			Physikalische Eigenschaften		
$a_0$ . . . . .	9,81 Å	9,88 Å	Dichte (20°, Luft)		
$b_0$ . . . . .	7,62 Å	7,61 Å $\pm$ 0,05 Å	gemessen . . .	2,15 <sub>0</sub>	2,18 <sub>0</sub>
$c_0$ . . . . .	10,10 Å	10,18 Å	korrigiert . . .	2,07	2,10
			röntgenogr. . .	2,10	2,08
	97,4°	97,9°	$n_{\alpha(D)}$ . . . . .	n. b.	1,523
Volumen der			$n_{\beta(D)}$ . . . . .	1,542	1,543 $\pm$ 0,002
Elementarzelle	749 Å	758 Å	$n_{\gamma(D)} // b$ . . . .	n. b.	1,548
Raumgruppe . .	A <sub>2</sub> <sup>2</sup> <sub>m</sub> (A2, Am)		Auslöschungs-		
Zahl der Formel-	2	2	schiefe auf (010)		
einheiten . . .			$n_{\beta/a}$ . . . . .	—32°	
Achsenverhältnis	1,287:1:1,325	1,298:1:1,343	auf (011) $n_{\gamma}/a$ . .	—36°	—36°
			(im spitzen Winkel)		
			2 $V_{\alpha}$ (gemessen) .	n. b.	55°

Die unterschiedlichen Gitterkonstanten der beiden Vorkommen von Reyershausen, die allerdings kaum außerhalb der Fehlergrenze verschieden sind, weisen auf kleine chemische Unterschiede, die aber leider noch nicht analytisch bewiesen werden können. In erster Linie ist in dem Vorkommen aus dem Älteren Steinsalz

etwas Fluor zu erwarten auf Grund der Paragenese mit authigenem Flußpat, der sonst in den Rückstandsproben nicht auftrat.

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung (Lüneburgit von Lüneburg)

	1	2	3
MgO	25,3	25,13	25,38
CaO	—	0,15	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,8	29,61	29,78
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,7	12,9	14,61
H <sub>2</sub> O	32,2	32,16	30,23
	100,0	99,95	100,00

1 Nach NOELLNER<sup>8</sup> (+ 0,7% BF<sub>3</sub>). 2 Nach BILTZ u. MARCUS<sup>1</sup>.

<sup>3</sup> Theoretische Zusammensetzung nach NOELLNERs Formel 3MgO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 8H<sub>2</sub>O.

Formel. Vom Lüneburgit von Lüneburg gibt es wie erwähnt 2 Analysen, die miteinander sehr gut übereinstimmen (s. Tabelle 2).

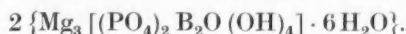
BILTZ und MARCUS<sup>1</sup> gaben die Formel Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1,77 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O an, die der analytisch gefundenen Zusammensetzung und einem Gesamtwassergehalt von 8,655 Mol H<sub>2</sub>O entspricht. Die 6 Mol Kristallwasser wurden mit Hilfe einer Entwässerungskurve nachgewiesen, sie wurden bei etwa 215° C abgegeben; 1 Mol H<sub>2</sub>O wurde bei etwa 275° C abgegeben, danach entwich ein weiteres Mol H<sub>2</sub>O kontinuierlich zwischen 275° und 500° C,

wo eine Verflachung der Entwässerungskurve einem Gesamtverlust von 8H<sub>2</sub>O (= 30,2—30,3%) entspricht. Danach erfolgte allerdings noch eine weitere Gewichtsabnahme, die von BILTZ u. MARCUS ebenfalls auf Entwässerung zurückgeführt wurde. Aber auch oberhalb von 600°, wo insgesamt eine Gewichtsabnahme von 32,6% eingetreten war, entsprechend den von BILTZ u. MARCUS angenommenen 8,655 Mol H<sub>2</sub>O, trat weitere, geringfügige Gewichtsabnahme ein.

Der über 8H<sub>2</sub>O hinausgehende Gewichtsverlust entspricht wahrscheinlich nicht weiterer Entwässerung, sondern geringfügigen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verlusten. Der Gesamtwassergehalt wurde durch Glühen mit Soda bestimmt<sup>1</sup>. Hierbei sind kleine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verluste, zumal bei Anwesenheit kleiner F-Gehalte nicht unwahrscheinlich. NOELLNER<sup>8</sup>, (S. 293) erwähnt ausdrücklich die Verflüchtigung von etwa 0,7% BF<sub>3</sub> bei trockener Glühhitze. Außerdem geben BILTZ u. MARCUS<sup>1</sup> unvermeidliche geringe Borverluste (S. 125) an. Hierdurch ergibt sich in der Analyse wohl eine

gewisse Fehlerkompensation, nämlich  $B_2O_3$ -Defizit  $\approx H_2O$ -Überschuß. Dies wird auch bei einem Vergleich der berechneten und gefundenen  $B_2O_3$ - und  $H_2O$ -Gehalte nahegelegt.

Das in der Formel von BILTZ u. MARCUS angegebene unganzzahlige Verhältnis von B zu P und Mg ist kristallchemisch unwahrscheinlich. Sicherlich entspricht es nicht der Idealstruktur, in welcher statistisch verteilte Lücken ganzer  $(B(OH)_3)$ -Komplexe nicht angenommen werden dürfen. Mit NOELLNERS Formel  $(3MgO \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O)$  dagegen ergibt sich eine plausible kristallchemische Formulierung. Das  $P_2O_5$  ist praktisch sicher in Form von 2  $PO_4$ -Gruppen, das bei  $275^\circ$  und darüber abgegebene Wasser vermutlich als OH vorhanden. Unter diesen Voraussetzungen erhält man einen Zellinhalt von



Dies bedeutet für das B wahrscheinlich 3er Koordination in Form von  $2BO(OH)_2$ -Dreiecken, die über ein gemeinsames O verknüpft sind. Die in den „Mineralogischen Tabellen“<sup>10</sup> angegebene Formulierung  $\{Mg_3 [PO_4 | BOOH]_2 \cdot 7H_2O\}$ , die ebenfalls der Noellnerschen Formel entspricht, ist mit der Entwässerungskurve nicht ohne Zusatzannahmen vereinbar. Die obige Formulierung mit  $6H_2O$  ist daher bis zur endgültigen Klärung durch eine Strukturbestimmung vorzuziehen.

Die Noellnersche Formel ergibt eine berechnete Dichte von 2,10 (bzw. 2,08)  $gcm^{-3}$ , die Biltzsche Formel gibt eine berechnete Dichte von 2,13 (bzw. 2,10<sub>5</sub>)  $gcm^{-3}$ . Die Dichte allein liefert also noch keine sichere Entscheidung zugunsten der Noellnerschen Formel. Die in den meisten Handbüchern angegebene Formel  $\{3MgO P_2O_5 B_2O_3 9H_2O\}$  ergibt bereits eine deutlich von den gefundenen Werten abweichende Dichte:

$D_{ber} = 2,19$  (bzw. 2,17)  $gcm^{-3}$ , was ebenfalls zugunsten der Noellnerschen Formel spricht.

*Entstehung.* Der überdurchschnittliche Gehalt an Boracit in den beiden neuen Vorkommen spricht für die Zufuhr von Bor aus Lösungen; das Vorkommen von Lüneburgit und Flußspat für die Zufuhr von Phosphor und Fluor. Das Lüneburgitvorkommen im Älteren Steinsalz ist an eine Aufschiebungsbahn mit starker Ausscheidung von Steinsalz und Anhydrit geknüpft, und hier ist diese Bewegungsfläche als Zufuhrweg klar ersichtlich. Wegen der geringen Gesamtmächtigkeit des Älteren Steinsalzes ist mit Herkunft der Lösungen aus dem klüftigen Basalanhydrit und Hauptdolomit zu rechnen. Nach A. G. HERRMANN (private Mitteilung) enthalten sowohl  $CaCl_2$ -reiche als -arme Kluftlaugen aus diesen Horizonten im benachbarten Eichsfeld Bor, Phosphor und Fluor in kleinen Mengen. Die physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen für den Lüneburgit sind aber noch unbekannt.

## II. Sulfoborit $Mg_3SO_4(BO_2OH)_2 \cdot 4H_2O$

*Vorkommen.* Der Sulfoborit ist bisher nur bekannt aus Carnallit-Löserückständen von Westeregeln bei Staßfurt<sup>7</sup> und von Wittmar an der Asse bei Braunschweig<sup>3</sup>, sowie neuerdings aus dem Inder-Salzsee (USSR)<sup>5</sup>. Er tritt in Westeregeln in kleinen, gut ausgebildeten, rhombisch dipyramidalen Kristallen auf mit dem Achsenverhältnis

$$a:1:c = 0,6196:1:0,8100 \text{ (BÜCKING}^2\text{)}.$$

Dieser Bearbeiter bestimmte auch die optischen Eigenschaften.

**Gitterdaten.** Die Gitterkonstanten wurden nach der Drehkristallmethode bereits von LOBANOVA u. KHURSHUDYAN<sup>5</sup> bestimmt. Für die eigene Bestimmung der Gitterkonstanten stand ein 5 mm langer Kristall des Originalfundortes Westeregeln mit der typischen Kombination {110} {111} zur Verfügung aus der Sammlung des Naturhistorischen Museums Wien (Katalog Nr. H 7255 XXV 1907).

Nach Weissenberg-Aufnahmen um [001] und Precession-Aufnahmen um [100] und [010] ergaben sich, bezogen auf BÜCKINGs Aufstellung<sup>2</sup>, folgende Daten, die mit den Angaben von LOBANOVA u. KHURSHUDYAN verglichen sind:

Westeregeln	Indersee
$a_0 = 7,79 \text{ \AA}$	7,768 $\text{\AA}$
$b_0 = 12,54 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$	12,474 $\text{\AA}$
$c_0 = 10,14_3 \text{ \AA}$	10,085 $\text{\AA}$
$V = 991 \text{ \AA}^3$	977 $\text{\AA}^3$
$Z = 4 [\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$	2 $[\text{Mg}_6\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$
Raumgruppe: $\text{Pcmn} - \text{D}_{2h}^{16}$	n. b.
$a:1:c = 0,6212:1:0,8088$ röntg.	0,6227:1:0,8085

Die Gitterkonstanten der beiden Vorkommen stimmen annähernd überein. Ob die Unterschiede reell sind, ist ohne Vergleichsproben nicht zu entscheiden. Das Achsenverhältnis entspricht BÜCKINGs Angaben genügend gut. Die Raumgruppe ergibt sich aus den Auslöschungen

$hk0$  nur vorhanden mit  $h + k = 2n$

$Ok l$  nur vorhanden mit  $l = 2n$ .

Die nach den Auslöschungen ebenfalls charakteristische Raumgruppe  $\text{Pc}2n - \text{C}_{2v}^{9b}$  ist unwahrscheinlich, da die Kristalle morphologisch nicht polar bezüglich [010]

ausgebildet sind. Zwar gibt BÜCKING<sup>2,3</sup> ungleiche Ausbildung von (001) und (00 $\bar{1}$ ) bei einigen Kristallen an, die  $c$ -Achse steht aber auf einer Gleitspiegelsebene senkrecht, so daß Hemimorphie in dieser Richtung nicht auftreten kann. Auch LOBANOVA u. KHURSHUDYAN<sup>5</sup> bestätigten die rhombisch-dipyramidale Kristallklasse.

**Chemische Zusammensetzung und Formel.** Aus der Analyse des Sulfoborits<sup>11</sup> (in Tabelle 3, Nr. 1) erhält man bei Umrechnung auf 100% nach Abzug von 0,1% Trocknungsverlust und 0,43% Rückstand die Molekularverhältnisse (bezogen auf  $\text{SO}_3 = 1$ )

2,96 MgO 1  $\text{SO}_3$  1,01  $\text{B}_2\text{O}_3$  4,64  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 3

	1	2	3	4
MgO . . .	33,48	35,0	n. b.	33,53
$\text{SO}_3$ . . .	22,46	22,2	n. b.	22,20
$\text{B}_2\text{O}_3$ . . .	19,79	17,8	n. b.	19,30
$\text{H}_2\text{O} +$ . . .	23,43 <sup>+</sup>	25,0	24,8	24,97
$\text{H}_2\text{O} -$ . . .	0,10			
Unlöslich + $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .	0,43			
	99,69	100,0		100,00

1 Sulfoborit von Westeregeln, Anal. THADÉEFF<sup>11</sup>. 2 Sulfoborit von Zhiljansk, Anal. LOBANOVA u. KHURSHUDYAN<sup>5</sup>, nach Abzug von 5,2% NaCl und 6,0% Anhydrit-Verunreinigungen umgerechnet auf 100%. 3 Westeregeln, diese Arbeit aus Erhitzungskurve I. 4 Theoretische Zusammensetzung der Formel:  $3\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Man hatte daher bisher die Formel  $\{3\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\}$  angenommen, und sie wurde von den russischen Autoren<sup>5</sup> beibehalten. THADÉEFF<sup>11</sup> selbst hatte angegeben, daß das Analysenmaterial nicht völlig unzersetzt gewesen sei. Allerdings verneinte er einen Wasserverlust. Die russischen Autoren<sup>5</sup> geben 2 neue Analysen



von verunreinigtem Material an. Sie ergeben nach Abzug der von den Verfassern mitgeteilten Verunreinigungen die Molekularverhältnisse (bezogen auf  $\text{SO}_3 = 1$ )

1.  $2,48 \text{ MgO } 1 \text{ SO}_3 0,894 \text{ B}_2\text{O}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ : nicht bestimmt)

2.  $3,15 \text{ MgO } 1 \text{ SO}_3 0,928 \text{ B}_2\text{O}_3 5,06 \text{ H}_2\text{O}$

(Nr. 1 aus dem Indersee; Nr. 2 von Zhiljansk).

Die 2. etwas reinere Probe (Nr. 2 in der Analysentabelle) enthielt keine wasserhaltigen Verunreinigungen, der Wassergehalt ist direkt bestimmt. Für die Überprüfung der Formel sind diese neuen Analysen wegen der unzureichenden gegenseitigen Übereinstimmung aber nicht gut geeignet.

Zur Aufklärung dieser Unsicherheit und zwecks Unterscheidung von OH und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden von 2 Kriställchen des Fundorts Westeregeln (aus der Sammlung des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Göttingen) Erhitzungskurven aufgenommen (Abb. 1). Leider war vor dem Erhitzungsversuch die Dichte nicht bestimmt worden. Es scheint nur der Kristall I (s. Erläuterung zu Abb. 1) ganz frisch gewesen zu sein und für die Aufstellung der Formel wird sein thermisches Verhalten zugrunde gelegt. 4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  (= 20 Gew.-%) werden sprunghaft bei  $300\text{--}340^\circ\text{C}$  abgegeben; ein sehr geringer Teil entweicht allerdings schon oberhalb  $100^\circ$ . Das 5. Mol Wasser wird einigermaßen kontinuierlich zwischen  $350$  und  $550^\circ\text{C}$  abgegeben. Bis  $600^\circ\text{C}$  bleibt dann das Gewicht konstant, oberhalb  $600^\circ$  nimmt es rasch weiter ab, was die teilweise Zersetzung des entwässerten Restes anzeigt. Die 2. Erhitzungskurve läßt sich durch Parallelverschiebung mit der ersten zur Deckung bringen, was auf teilweise natürliche Entwässerung von etwa 2 Gew.-% hinweist. Der Gesamtwassergehalt beträgt fast 25% entsprechend 5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Bruttoformel lautet daher  $\{3 \text{ MgO } \text{SO}_3 \text{ B}_2\text{O}_3 5 \text{ H}_2\text{O}\}$ . Hiervon sind in der Elementarzelle 4 Formeleinheiten enthalten. Die berechnete Dichte beträgt  $2,41 \text{ g cm}^{-3}$  in Übereinstimmung mit der gemessenen Dichte  $2,40\text{--}2,44^{11}$ . Allerdings hatte THADÉEFF<sup>11</sup> einzelne wesentlich geringere Werte festgestellt, die durch teilweise natürliche Entwässerung erklärbar sind, wie im Fall des Kristalls II auf Abb. 1.

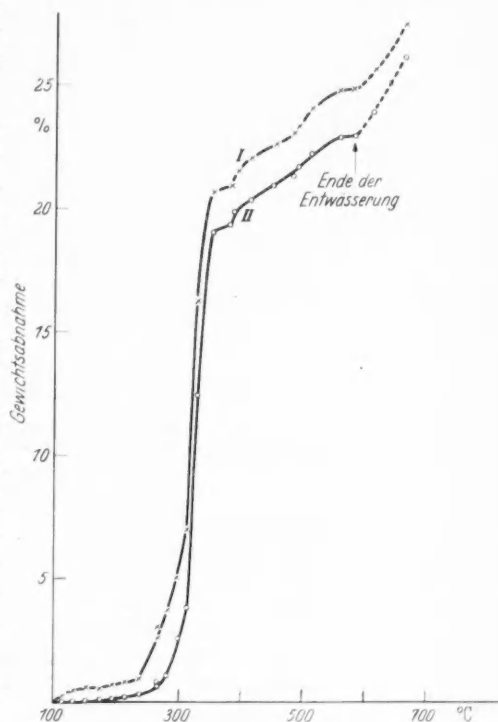
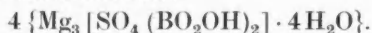


Abb. 1. Erhitzungskurven von Sulfoborit, Westeregeln. Kristall I: 15,5 mg, farblos, glasklar, fein gepulvert; Kristall II: 19,4 mg deutlich rot gefärbt, fein gepulvert. Bis  $300^\circ\text{C}$  Erhitzung im Trockenschrank auf jeder Temperaturstufe 10 Std, Temperaturkonstanz  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Von  $300\text{--}700^\circ\text{C}$  Erhitzung in einem Muffelofen; Temperaturmessung mit Thermoelement 2 cm über den Tiegeln, Temperaturkonstanz  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Wägung mit Halbmikrowaage auf  $\pm 0,02 \text{ mg}$  genau

Die Angabe von 2 Formeleinheiten<sup>5</sup>  $2[\text{Mg}_6\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ , was THADÉEFF<sup>11</sup> Formel entspricht, ist mit den Erfordernissen der Raumgruppe Pcmn (und Pcn) nicht in Einklang. Denn diese Raumgruppe enthält keine 1- und 2zähligen Punktlagen, sondern nur eine 4- und 8zählige.

Die Entwässerungskurve weist auf 2 verschiedene Arten von  $\text{H}_2\text{O}$ . Zwar werden die ersten 4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  erst bei der relativ hohen Temperatur von 300 bis  $350^\circ\text{C}$  abgegeben. Das weist auf eine feste Bindung des Wassers (an das Mg) im Gitter hin und hat eine Analogie im Verhalten des  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kieserit), der sein Kristallwasser auch erst bei etwa  $365^\circ\text{C}$  abgibt<sup>4</sup>. Das 5. Mol Wasser kann als OH betrachtet werden. Das  $\text{SO}_3$  liegt praktisch sicher als  $\text{SO}_4^-$ -Tetraeder vor. Man erhält somit folgenden Zellinhalt:



Die Magnesiumatome müssen auf einer 8- und einer 4zähligen Punktlage angeordnet werden und auch die übrigen Komplexe lassen sich ohne Schwierigkeiten entsprechend den Erfordernissen der Raumgruppe in der Zelle unterbringen. Eine Bestimmung der Kristallstruktur wurde nicht versucht.

Herrn Direktor Dr. SCHIENER vom Naturhistorischen Museum Wien danke ich für die Überlassung eines Sulfoborit-Kristalls. Herrn Prof. Dr. ZEMANN danke ich für freundliche Diskussionen.

### Literatur

- <sup>1</sup> BILTZ, W., u. E. MARCUS: Über den Lüneburgit. Z. anorg. Chem. **77**, 124 (1912).
- <sup>2</sup> BÜCKING, H.: Sulfoborit, ein neues kristallisiertes Borat von Westeregeln. S.-B. Akad. Wiss. Berlin **1893**, 967.
- <sup>3</sup> BÜCKING, H.: Sulfoborit von der Asse. Z. Kristallogr. **36**, 156 (1902).
- <sup>4</sup> GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 27 (Magnesium, Teil B), S. 222.
- <sup>5</sup> LOBANOVA, V. V., u. E. KH. KHURSHUDYAN: Untersuchungen von Sulfoborit-Kristallen von der Inder-Lagerstätte. Zapiski wsjesojuz. Mineral. Obs. **88**, 701—705 (1959). Ref. Mineral. Abstr. **14**, 495 (1960).
- <sup>6</sup> MOENKE, H.: Die Ultrarotabsorptionsspektren wasserhaltiger Bormineralien, des Howliths und des Danburits im Bereich von  $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ . Jenaer Jahrbuch 1960 I, S. 192—215. (Zeiss). Jena: Gustav Fischer.
- <sup>7</sup> NAUPERT, A., u. W. WENSE: Mineralvorkommnisse von Westeregeln. Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 873 (1893).
- <sup>8</sup> NOELLNER, C.: Über Lüneburgit. S.-B. bayr. Akad. Wiss. München **1870**, 291.
- <sup>9</sup> SCHALLER, W. T., and E. P. HENDERSON: Mineralogy of drill cores from the potash field of New Mexico and Texas. Bull. U.S. Geol. Surv. No 833 (1932).
- <sup>10</sup> STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen, 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft 1957.
- <sup>11</sup> THADÉEFF, K.: Die chemische Zusammensetzung und das spezifische Gewicht des Sulfoborits. Z. Kristallogr. **28**, 264 (1897).

Privatdozent Dr. OTTO BRAITSCH,  
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestraße 16/18

# Kurze Mitteilung

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen

## Ein einfacher Vorlesungsversuch des inkongruenten Schmelzens

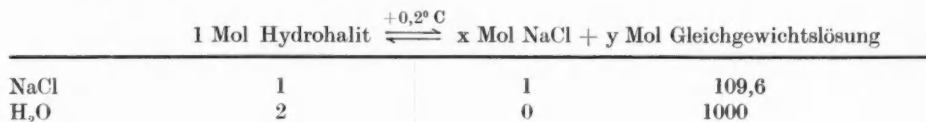
Von

OTTO BRAITSCH

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 20. Dezember 1960)

Im Zweistoffsystem  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  gibt es neben den reinen Komponenten bekanntlich<sup>1</sup> nur eine Verbindung, das Dihydrat  $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Hydrohalit), welches einen inkongruenten Schmelzpunkt besitzt bei  $+0,2^\circ \text{C}$ . Die zu diesem Punkt gehörige Gleichgewichtslösung hat die Zusammensetzung 54,8 Mol  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ /1000 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> entsprechend 9,9 Mol-%  $\text{NaCl}$ , während der darstellende Punkt des Hydrohalits bei 33,3 Mol-%  $\text{NaCl}$  liegt. Das Eutektium mit Eis liegt bei  $-21,2^\circ \text{C}$  und etwa 8,7 Mol-%  $\text{NaCl}$ . Der inkongruente Schmelzpunkt ist im Vorlesungsversuch bequem vorzuführen, da die Zimmerwärme in wenigen Minuten die völlige Zersetzung bewirkt. Der Vorgang ist quantitativ leicht zu übersehen, wie folgende Umsetzungsgleichung zeigt:



woraus man erhält  $x = 0,78 \text{ Mol NaCl}$

$y = 0,002 (109,6 \text{ Mol NaCl} + 1000 \text{ Mol H}_2\text{O})$ .

**Ausführung.** Aus etwa 30 cm<sup>3</sup> einer gesättigten  $\text{NaCl}$ -Lösung stellt man sich durch Abkühlen im Gefrierfach eines gewöhnlichen Kühlschranks (etwa  $-10^\circ \text{C}$ ) Hydrohalit her. Nach mehreren Stunden haben sich taflige, monokline (pseudo-hexagonale) Kriställchen mit über 2 mm Durchmesser gebildet. Der größte Teil der überstehenden Lösung wird kurz vor der Vorführung des Versuchs dekantiert und das Gefäß mit den Kristallen in einem Kältebad (Eis-Salzmischung) zum Hörsaal gebracht. Der Versuch wird zweckmäßig mit einem Projektionsmikroskop mit horizontal stehendem Objektisch vorgeführt. Man bringt einige Kriställchen auf einen (eventuell gekühlten) Objektträger. Bei gekreuzten Polarisatoren zeigen die pseudohexagonalen Hydrohalit-Täfelchen je nach Dicke die kräftigen Interferenzfarben der 2. bis 3. Ordnung. Nach kurzer Zeit aber beginnt die Zersetzung, wobei deutlich zu beobachten ist, wie die wachsenden isotropen Steinsalzwürfelchen von einem ebenfalls größer werdenden Lösungstropfen umgeben sind.

Schon C. G. EHRENBURG<sup>2</sup> beschrieb und zeichnete diese Erscheinungen („Das Umsichfressen der kubischen Krystalle ist unter dem Mikroskop eine höchst

unterhaltende und auffallende Tätigkeit“<sup>2</sup>, S. 243). EHRENBORGs Darstellungsmethode des Hydrohalits aus übersättigter Lösung im metastabilen Gebiet, die besonders gut aus Meerwasser gelingt, ist für den Vorlesungsversuch nicht ratsam.

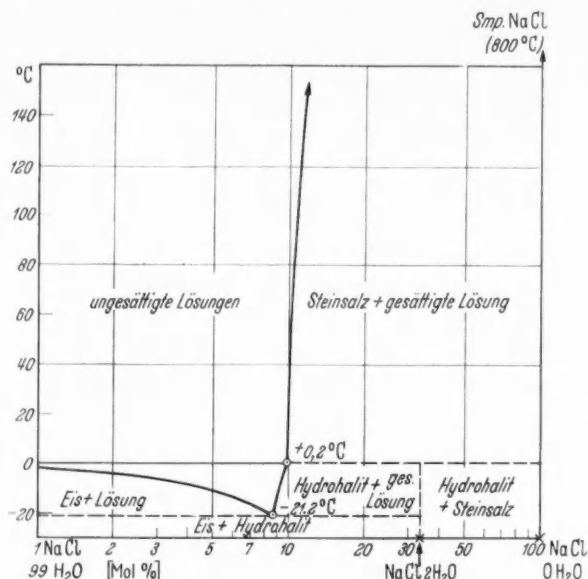


Abb. 1. Zweistoffsystem NaCl—H<sub>2</sub>O bei Atmosphärendruck<sup>1</sup>. (Logarithmische Abszisseneinteilung)

Der Versuch ist nicht nur ein Modell für das inkongruente Schmelzen z. B. des Kalifeldspats, sondern auch in starker Vereinfachung für bestimmte Fälle der partiellen Anatexis.

### Literatur

- <sup>1</sup> D'ANS, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Berlin: Verl. f. Ackerbau 1933. — GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 21 (Natrium), S. 332. Berlin: Verl. Chemie 1928.
- <sup>2</sup> EHRENBORG, C. G.: Über einige Krystallisationsverhältnisse. Ann. d. Phys. **112**, 237—244 (1835).

Privatdozent Dr. OTTO BRAITSCH,  
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestraße 16/18



# KOLLOIDCHEMIE

Von Dr. phil. JOACHIM STAUFF,

apl. Professor für Physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M.

Mit 294 Abbildungen. VIII, 744 Seiten Gr.-8°. 1960. Ganzleinen DM 69,—

## INHALTSÜBERSICHT

Allgemeine Einführung · Physikalische Eigenschaften dispersionsinvariabler Systeme · Bestimmung der Größe, Gestalt und Struktur kolloider Partikeln · Grenzflächenerscheinungen · Elektrische Erscheinungen in kolloiden Systemen · Dispersionsvariable Systeme · Dispersionskolloide · Assoziationskolloide · Makromoleküle und Makroionen · Gele · Anhang · Sachverzeichnis.

## AUS DEN BESPRECHUNGEN

„... Die Beschreibung der physikalischen Erscheinungen wird mit der Darstellung der kinetischen Vorgänge, wie der Brownschen Bewegung und der Diffusion, begonnen. Anschließend werden die Sedimentationserscheinungen, die Rotationsbewegungen und das Fließverhalten unter Berücksichtigung der Molekülstruktur diskutiert... Das Buch von STAUFF schließt nicht nur eine seit langem in der deutschen Literatur bestehende empfindliche Lücke, sondern repräsentiert ein anregendes Werk zur kritischen Ein- und Weiterarbeit in die Kolloidchemie. In seiner kritisch anregenden Darstellung und seiner übersichtlichen Anordnung, seinen sorgfältig ausgewählten Abbildungen wird das Buch die ihm gebührende Anerkennung und schnelle Verbreitung finden.“

*Zeitschrift für Elektrochemie*

**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**

MÜLLER, G., Die rezenten Sedimente im Golf von Neapel. 2. Mineral-Neu- und -Umbildungen in den rezenten Sedimenten des Golfes von Neapel. Ein Beitrag zur Umwandlung vulkanischer Gläser durch Halmyrolyse. Mit 12 Textabbildungen . . . . .	1
KORITNIG, S., Einschlüsse in Suttroper Quarzen. Mit 2 Textabbildungen . . . . .	21
ECHLE, W., Mineralogische Untersuchungen an Sedimenten des Steinmergelkeupers und der Roten Wand aus der Umgebung von Göttingen. Mit 5 Textabbildungen . . . . .	28
BRAITSCH, O., Neue Daten für Lüneburgit und Sulfoborit. Mit 1 Textabbildung . . . . .	60
BRAITSCH, O., Ein einfacher Vorlesungsversuch des inkongruenten Schmelzens. Kurze Mitteilung. Mit 1 Textabbildung . . . . .	67

### Hinweise für Autoren

Es wird gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung der Arbeiten, die in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein können, in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen Blättern.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Literaturangaben, die nur im Text berücksichtigte Arbeiten enthalten dürfen, erfolgen mit vollständigem Titel der Arbeit, Zeitschriftentitel, Band-, Seiten- und Jahreszahl. Bücher müssen mit vollem Titel, Auflage, Ort, Verlag und Jahr zitiert werden. Die Literaturangaben sind am Schluß der Arbeit nach den Autorennamen *alphabetisch* anzuordnen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutern-der Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, klaren *Unterschrift* für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens p zu kennzeichnen.
11. Autoren-Namen werden in Kapitälchen (MEIER) gesetzt und sind im Manuskript mit Großbuchstaben zu schreiben.







*Postverlagsort Berlin*

# BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

TOM. F. W. BARTH  
OSLO

W. v. ENGELHARDT  
TÜBINGEN

P. ESKOLA  
HELSINKI

HERAUSGEGEBEN VON

C. W. CORRENS  
GÖTTINGEN

8. BAND, 2. HEFT

MIT 27 TEXTABBILDUNGEN  
(ABGESCHLOSSEN AM 24. AUGUST 1961)



SPRINGER-VERLAG  
BERLIN • GÖTTINGEN • HEIDELBERG

1961

*Preis DM 25.80*

## Beiträge zur Mineralogie und Petrographie

Begründet und herausgegeben 1947 von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS und H. STEINMETZ als „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“. Ab Band 1 Heft 2/3 herausgegeben von O. H. ERDMANNSDÖRFFER unter Mitwirkung von C. W. CORRENS, F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ.

Redaktion ab Band 4 Heft 5 (1955): C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, D. HOENES u. H. STEINMETZ; für Band 5 Heft 1: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN u. H. STEINMETZ; für Band 5 Hefte 2–4: C. W. CORRENS unter Mitwirkung von F. K. DRESCHER-KADEN, W. v. ENGELHARDT u. H. STEINMETZ.

Ab Band 6 „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“, Berlin, Springer

Die „Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“ erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von DM 20.— für den 16seitigen Druckbogen.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionellen Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. Tom. F. W. Barth, Mineralogisch-Geologisches Museum, Oslo 45 (Norwegen),*  
oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, Sedimentpetrographisches Institut der Universität, (20 b) Göttingen,*  
*Lotzestraße 13, oder an*

*Professor Dr. W. v. Engelhardt, Mineralogisches Institut der Universität, Tübingen, Wilhelm-*  
*straße 56, oder an*

*Professor Dr. P. Eskola, Mineralogisches Institut der Universität, Helsinki (Finnland)*

### Springer-Verlag

Heidelberg 1  
Postfach 3027  
Fernsprecher 27901  
Fernschreibnummer 04-61 723

Berlin-Wilmersdorf  
Heidelberger Platz 3  
Fernsprecher 830301  
Fernschreibnummer 01-83 319

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen

## Vergleich einiger Methoden zur Untersuchung von geochemischen Vorgängen bei der Verwitterung

Von

HEINRICH MARTIN KÖSTER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. Februar 1961)

### Inhaltsübersicht

	Seite
Einleitung . . . . .	69
Ergebnisse der petrographischen Untersuchung am Lateritprofil von Kot . . . . .	69
Die Verteilung der chemischen Hauptbestandteile und einiger Spurenelemente im Lateritprofil von Kot. . . . .	71
Die Methoden von A. STRENG und G. GROSSER . . . . .	73
Die Indexmineral-Methode nach MARSHALL . . . . .	76
Die Standardzellen-Methode von T. F. W. BARTH . . . . .	79
Bemerkungen zur Methode von MILLOT u. BONIFAS . . . . .	80
Vergleichende Betrachtung der Methoden und ihrer Ergebnisse . . . . .	80
Summary . . . . .	82
Literatur . . . . .	82

### Einleitung

Das allgemeine Interesse von Bodenkundlern und Petrographen an der Verwitterung der Gesteine hat es an Versuchen nicht fehlen lassen, mit Hilfe chemischer Analysen einen Einblick in Verwitterungsvorgänge zu erhalten. In dieser Arbeit soll am Beispiel des Lateritprofils von Kot gezeigt werden, unter welchen Bedingungen chemische Analysen Aussagen über Verwitterungsvorgänge erlauben.

Das Profil von Kot wurde in einer früheren Arbeit (KÖSTER 1955) petrographisch untersucht. Inzwischen sind an den Proben dieses Profils geochemische Untersuchungen durchgeführt worden. Der Zirkoniumgehalt wurde von DEGENHARDT (1957) nach der von ihm entwickelten Methode bestimmt. WEDEPOHL (1956) ermittelte den Bleigehalt und HARDER (1959) den Gehalt an Bor mit der Emissionsspektralanalyse. FRÖHLICH (1960) bestimmte den Chromgehalt nach der Diphenylcarbазid-Methode. Der Verfasser führte chemische Analysen der Hauptbestandteile nach der Methode von SHAPIRO u. BRANNOCK aus.

Zu Bilanzberechnungen von Verwitterungsvorgängen an Hand chemischer Analysen sind bisher die Methode von STRENG, die Methode von GROSSER, die Indexmineral-Methode von MARSHALL und die Methode von MILLOT u. BONIFAS benutzt worden. Die Standardzellen-Methode von BARTH soll hierfür ebenfalls anwendbar sein. Die Ergebnisse von Bilanzberechnungen geochemischer Vorgänge müssen mit den Beobachtungen der petrographischen Untersuchung übereinstimmen.

### Ergebnisse der petrographischen Untersuchung am Lateritprofil von Kot

Die petrographische Untersuchung des Lateritprofils von Kot wurde in einer früheren Arbeit „Beitrag zur Kenntnis indischer Laterite“ (KÖSTER 1955)

beschrieben. Das Lateritprofil stammt aus einem Kaolinbruch nördlich der Ortschaft Kot. Dieser Ort liegt am Sabarmatifluß in der nordwestindischen Provinz Gujarat.

Das Lateritprofil von Kot besteht in der Reihenfolge von oben nach unten aus den Proben:

- 104. Oberer Konkretionshorizont, etwa 3,60 m mächtig (mit Eisenoxydkonkretionen).
- 103. Heller Horizont (enthält ebenfalls Eisenoxydkonkretionen).
- 102. Unterer Konkretionshorizont, etwa 1,80 m mächtig (mit Eisenoxydkonkretionen).
- 101. Kaolinisierter Granit, etwa 3,00 m mächtig.

Das Profil von Kot ist durch die Zersetzung eines grobkörnigen Granites entstanden. Eine Probe dieses Gesteins ist der Granit von Eklara (Probe Nr. 105). Eklara liegt auf dem linken Ufer und Kot auf dem rechten Ufer des Sabarmati.

Die Ergebnisse der petrographischen Untersuchung am Lateritprofil von Kot sind in Kürze folgende:

Hauptminerale im Lateritprofil sind Quarz, Kaolinit, Hämatit und Calcit. Daneben wurden in einigen Horizonten Glimmerminerale, Diaspor und Goethit nachgewiesen. Die Mineralgesellschaft des Lateritprofils ist durch die Verwitterung des Granites von Kot entstanden. Hauptbestandteile des Granites sind Quarz, Mikroklin, Plagioklas, Biotit und Hornblende. Im Lateritprofil sind der Quarz und gebleichter Biotit Verwitterungsreste, der Kaolinit, muskowitzähnliche Glimmer, Diaspor, Hämatit, Goethit und Calcit sind Verwitterungsneubildungen.

Der Quarz ist in den unteren Profilteilen deutlich, in den oberen wenig korrodiert. Das Maximum der Korngrößenverteilung des Quarzes verschiebt sich von unten nach oben im Profil zu etwas kleineren Korngrößen. Diese geringe Kornverkleinerung ist nicht durch Korrosion der Quarzkörner, sondern durch eine mechanische Zersprengung verursacht. In Dünnschliffen aus den oberen Profilteilen sind Quarzkörner zu erkennen, die von auf Kornrissen auskristallisierenden Kaolinit und Calcit zersprengt werden.

Reste von gebleichtem Biotit sind in den Feinsandfraktionen der Lateritproben zu beobachten. Sie nehmen von unten nach oben im Profil an Menge zu. In den Tonfraktionen sind im oberen Profilteil biotit- und muskowitzähnliche Glimmer nebeneinander nachgewiesen, im mittleren Profilteil ist nur muskowitzähnlicher Glimmer vorhanden und im unteren Profilteil fehlt der Glimmer ganz. Zwischen dem Vorhandensein des Glimmers und der Korrosion der Quarzkörner besteht ein Zusammenhang. Wo der Quarz am stärksten korrodiert ist, sind die Glimmer vollständig zerstört.

Der Kaolinit nimmt von unten nach oben im Profil an Menge stetig zu. Im obersten Profilhorizont ist mehr Kaolinit vorhanden, als bei vollständiger Verwitterung der Feldspäte und von Biotit und Hornblende aus der chemischen Analyse des Granits errechnet werden kann. Aus Röntgen- und DTA-Aufnahmen ist zu erkennen, daß in den unteren Profilteilen der Kaolinit ein gut geordnetes Kristallgitter besitzt und in den oberen Profilteilen zum Ordnungszustand des Fireclayminerals übergeht.

In Dünnschliffen der Profilhorizonte zeigen die Quarzkörner auf Haarrissen Kaolinit. In den unteren Profilteilen sind diese Quarzkörner häufig in Calcit



eingebettet. Alle diese Beobachtungen lassen erkennen, daß in den unteren Teilen des Profils Kaolinit aufgelöst worden ist. Die chemischen Bestandteile des Kaolinites sind in die oberen Teile des Profils gewandert und dort hat sich Fireclaymineral neu gebildet.

Hämatit und Goethit bilden in den mittleren und oberen Profiltteilen Eisenoxydkonkretionen, die in quarzhaltigen Ton eingebettet sind. Aus dem unteren Profiltteil ist das Eisen fast vollständig weggeführt worden.

Der Calcit ist in den unteren Profiltteilen und an der Profiloberfläche ausgeschieden. Adern von Calcit zerschneiden häufig Eisenoxydkonkretionen.

Diese Beobachtungen ergeben für die Entstehung des Lateritprofils folgendes Bild:

Der Granit von Kot wurde an seiner Oberfläche durch Verwitterung kaolinisiert. Bei der Kaolinisierung wurden der Plagioklas, der Kalifeldspat und die Hornblende restlos zersetzt. Der Biotit blieb zum Teil erhalten und wurde gebleicht. Der Quarz wurde korrodiert.

Während oder nach der Kaolinisierung ist das Eisen im Profil nach oben gewandert. Oxydische Eisenminerale haben sich in Form von Konkretionen hier angereichert.

Nach Abwanderung der Eisenverbindungen sind im unteren Teil des Profils durch basische Lösungen der Quarz stärker korrodiert, die Glimmer fast restlos zerstört und ein Teil des Kaolinites aufgelöst worden. Die gelösten chemischen Bestandteile des Kaolinites sind im Profil nach oben gewandert, wo sich Fireclaymineral neu gebildet hat.

Nach oder während der Wanderung der Kaolinsubstanz sind von unten her in das Profil Lösungen eingedrungen, aus denen in den unteren Profiltteilen und an der Profiloberfläche Calcit abgeschieden wurde. Vor der Calcitbildung im Profil war die Lateritisierung bereits abgeschlossen.

#### **Die Verteilung der chemischen Hauptbestandteile und einiger Spurenelemente im Lateritprofil von Kot**

Chemische Analysen des Lateritprofils und Analysen von Spurenelementen zeigt die Tabelle 1.

Die Analyse der Granitprobe 105 ist vom Verfasser bereits (1955) mitgeteilt worden. Sie wurde nach den klassischen Methoden der Silikatanalyse angefertigt. Bei den Lateritproben wurden die Elemente Si, Ti, Al und Fe spektralphotometrisch nach SHAPIRO u. BRANNOCK (1956), die Elemente Mg und Ca komplexometrisch und die Elemente Na und K flammenphotometrisch bestimmt. In allen Proben wurde die Wasserbestimmung nach der Penfield-Methode (siehe JAKOB 1952) ausgeführt, die Kohlensäure nach einer von BILTZ (1955) beschriebenen Absorptionsmethode bestimmt und die Phosphorsäure nach SHAPIRO u. BRANNOCK (1956) analysiert.

Das Schnellverfahren von SHAPIRO u. BRANNOCK (1956) ist den klassischen Analysenverfahren mit der Zuverlässigkeit der Ergebnisse gleichwertig und bei einigen Elementen überlegen, wenn man Analysenbedingungen einhält, wie sie von HEGEMANN u. THOMANN (1960) für die spektralphotometrischen Methoden mitgeteilt werden. Die Alkalien lassen sich flammenphotometrisch nach der Arbeitsmethode von HEGEMANN, KÖSTER u. NEUBAUER (1960) mit großer

Genauigkeit analysieren. Die von JAKOB (1952) für „gute“ Silikatanalysen genannten Bedingungen sind trotz der angewendeten Schnellanalysenverfahren erfüllt (vgl. Tabelle 1).

Die Zirkoniumanalysen wurden von DEGENHARDT (1957) durchgeführt. Der absolute Fehler beträgt bei den vorliegenden Zr-Konzentrationen  $\pm 2$  g/t Zr.

Tabelle 1. *Chemische Analysen des Lateritprofils von Kot*

	Granit 105 G %	Ton 101 %	Ton 102 %	Konkr. 102 K %	Ton 103 %	Konkr. 103 K %	Konkr. 104 K %
SiO <sub>2</sub>	69,17 69,29	40,81 40,72	44,19 44,05	39,99 40,06	67,20 67,00	54,58 54,58	23,37 23,60
TiO <sub>2</sub>	0,39 0,38	0,31 0,31	1,73 1,75	2,88 2,88	1,75 1,75	1,39 1,41	1,23 1,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,04 12,84	6,95 6,91	11,13 10,94	16,11 16,35	15,33 15,27	11,19 11,21	8,64 8,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14 2,11	0,44 0,44	1,31 1,38	27,88 27,80	3,31 3,49	24,73 24,90	17,18 17,25
FeO	1,34 1,39	/	/	/	/	/	/
MnO	0,05 0,05	/	/	/	/	/	/
MgO	1,36 1,39	/	0,06 0,06	0,14 0,21	0,40 —	0,27 0,21	/
CaO	1,66 1,70	26,37 26,46	20,19 20,17	2,44 2,64	0,36 —	0,26 0,19	23,86 24,11
Na <sub>2</sub> O	2,93 —	0,12 0,11	0,13 0,11	0,43 0,48	0,79 0,79	0,72 0,71	0,11 0,10
K <sub>2</sub> O	5,97 —	0,12 0,12	0,21 0,21	0,44 0,46	0,21 0,21	0,20 0,19	0,22 0,22
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,97 0,95	4,04 3,96	5,46 5,48	8,04 8,00	10,02 10,00	7,06 7,08	5,88 5,86
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,55 0,54						
CO <sub>2</sub>	/	20,73	15,91	1,52	0,30	/	18,70
	/	20,87	15,81	1,64	—	/	18,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,125 0,125	0,043 0,040	0,060 0,054	0,189 0,180	0,080 0,073	0,137 0,149	0,115 —
Summe	99,66	99,92	100,12	100,39	99,69	100,59	99,67
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
Zr	380	138	325	683	352	375	278
Pb	14	7	8	n. b.	30	n. b.	11
B	7,5	4	30	53	n. b.	35	26
Cr	2	23	82	n. b.	165	165	152

Der Bleigehalt der Proben wurde von WEDEPHOL (1956) und der Borgehalt von HARDER (1959) emissionsspektralanalytisch ermittelt. WEDEPHOL (1956) gibt für seine Analysenmethode einen relativen Fehler von  $\pm 20\%$  und HARDER (1959) einen relativen Fehler von  $\pm 15\%$  an.

Die Chromanalysen wurden von FRÖHLICH (1960) durchgeführt. Der absolute Fehler der Chrombestimmungen wird von FRÖHLICH mit  $\pm 2$  g/t Cr angegeben.

Einige Proben des Lateritprofils von Kot enthalten beträchtliche Mengen Calcit. Der Calcit ist nach der Lateritisierung in den Horizonten des Profils ausgeschieden worden. Die Calcitmenge muß aus den chemischen Analysen eliminiert werden, wenn Berechnungen über den Stofftransport bei der Lateritisierung durchgeführt werden sollen.

Tabelle 2. Verteilung der chemischen Elemente im Lateritprofil von Kot  
(Nach Abzug des  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes und Umrechnen des Analysenrestes auf 100%.)

Probe Nr.	$\text{SiO}_2$ %	$\text{TiO}_2$ %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ %	MgO %	CaO %	$\text{Na}_2\text{O}$ %	$\text{K}_2\text{O}$ %	$\text{H}_2\text{O}$ %	$\text{P}_2\text{O}_5$ %	Zr g/t	Pb g/t	B g/t	Cr g/t
104 K	41,11	2,11	15,25	30,08	—	0,30	0,17	0,38	10,25	0,201	485	19	46	265
103 K	54,58	1,40	11,20	24,82	0,24	0,23	0,71	0,20	7,07	0,143	375	n.b.	35	165
103	67,62	1,76	15,42	3,43	0,39	—	0,80	0,21	10,08	0,078	355	30	n.b.	166
102 K	41,52	2,99	16,84	28,89	0,19	0,55	0,48	0,47	8,32	0,192	709	n.b.	55	n.b.
102	68,92	2,72	17,25	2,09	0,09	—	0,19	0,33	8,54	0,089	508	13	47	128
101	77,25	0,59	13,14	0,83	—	—	0,21	0,23	7,58	0,080	262	13	8	44
105 G	69,23	0,39	12,94	3,65	1,38	1,68	2,93	5,97	1,51	0,125	380	14	7,5	2

104 K Konkretion aus dem Horizont 104

102 Quarzhaltiger Ton des Horizontes 102

103 K Konkretion aus dem Horizont 103

101 Quarzhaltiger Ton des Horizontes 101

103 Quarzhaltiger Ton des Horizontes 103

105 G Granit von Eklara (unverwitterter Granit bei Eklara nahe Kot anstehend)

102 K Konkretion aus dem Horizont 102

In der Tabelle 2 sind die chemischen Analysen des Lateritprofils von Kot calcitfrei berechnet. Die Analysen der Profilhorizonte sind außerdem in der Reihenfolge ihrer Lagerung über dem Ausgangsgestein zusammengestellt.

Die Tabelle 2 wird im folgenden für die verschiedenen Methoden als Grundlage zur Berechnung von Stofftransporten bei der Lateritisierung dienen.

#### Die Methoden von A. STRENG und G. GROSSER

Nach STRENG (1858, 1860) wird in einem Verwitterungsprofil ein Oxyd, meistens  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seiner absoluten Menge nach in den einzelnen Horizonten des Profils als unverändert angenommen und die mengenmäßige Veränderung der übrigen Oxyde relativ zu dem konstant angenommenen Oxyd bestimmt. Dazu müssen in jedem Horizont die Gewichtsprozent der einzelnen chemischen Komponenten durch die Gewichtsprozent des  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des gleichen Horizontes dividiert werden. Dann werden für jeden Horizont die so ermittelten Werte der einzelnen Komponenten durch den entsprechenden Wert des Ausgangsgesteins dividiert. Für diese Berechnung nach STRENG gilt die Formel:

$$X = \frac{a \cdot B}{b \cdot A} \cdot 100$$

$A$  = Gewichtsprozent einer chemischen Komponente im Ausgangsgestein.

$a$  = Gewichtsprozent der gleichen chemischen Komponente im Horizont H.

$B$  = Gewichtsprozent der Bezugskomponente im Ausgangsgestein.

$b$  = Gewichtsprozent der Bezugskomponente im Horizont H.

(Durch den Faktor 100 wird die Anreicherung der einzelnen Komponenten gegenüber dem Ausgangsgestein in Prozenten angegeben.)

Die Tabelle 3 zeigt die Umrechnung der chemischen Analysen nach der Strengschen Methode, wobei  $\text{TiO}_2$  als konstant angenommen wurde.

Bei der Strengschen Berechnung erhält man für jeden Profilhorizont eine Reihenfolge der Oxyde nach der Höhe ihrer Anreicherung bzw. Verluste durch die Verwitterung. Diese Reihenfolge läßt sich nach GROSSER (1931, 1932, 1935) auch dann gewinnen, wenn man die Gewichtsprocente der einzelnen Oxyde im Verwitterungsprodukt durch die entsprechenden Gewichtsprocente des frischen Gesteins dividiert.

Tabelle 3. *Veränderungen in der Zusammensetzung des Laterits von Kot berechnet nach der Methode von STRENG*

(Unter der Annahme, die absolute Menge  $\text{TiO}_2$  in den einzelnen Horizonten des Profils sei konstant geblieben.)

Probe Nr.	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Zr	Pb	B	Cr
104 K	10,9	100	21,7	152,1	—	3,3	1,1	1,2	125	29,7	23,6	25,3	101	2450
103 K	22,0	100	24,1	189,4	4,8	2,5	6,8	0,9	131	31,9	27,5	—	130	2300
103	21,6	100	26,3	20,8	6,3	—	6,0	0,8	148	13,7	20,7	47,8	—	1840
102 K	7,8	100	17,0	103,3	1,8	6,1	2,1	1,0	72	20,0	24,4	—	96	—
102	14,3	100	19,1	8,2	1,0	—	0,9	0,8	81	10,2	19,2	12,8	90	920
101	74,1	100	67,3	15,2	—	—	4,7	2,5	333	42,3	45,7	62,9	67	1450
105 G	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle 4. *Veränderungen in der Zusammensetzung des Laterits von Kot berechnet nach der Methode von GROSSER*

Probe Nr.	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Zr	Pb	B	Cr
104 K	59	541	118	824	—	18	6	6	679	161	128	136	600	13250
103 K	79	358	87	680	17	14	23	3	468	114	99	—	457	8250
103	98	453	119	94	28	—	27	4	668	62	93	214	—	8300
102 K	60	767	130	792	14	33	16	8	551	154	187	—	667	—
102 K	100	698	133	57	7	—	7	6	566	72	134	93	627	6400
101	112	126	102	23	—	—	7	4	502	64	69	93	107	2200
105 G	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Sind im Ausgangsgestein  $A$  % einer chemischen Komponente und im Verwitterungsprodukt  $a$  % vorhanden, dann ist der Quotient  $a/A$  zu bilden. Solche Quotienten geben die absolute Veränderung der chemischen Komponenten gegenüber dem Ausgangsgestein an. Sie werden von GROSSER (1932) „Reihungsquotienten“ oder „Reihungszahlen“ genannt. Wird  $a/A$  mit dem Faktor 100 multipliziert, läßt sich die Veränderung in Prozenten ausdrücken.

Mit den „Reihungsquotienten“ nach GROSSER ( $a/A$ ) und den entsprechenden Quotienten ( $a \cdot B/b \cdot A$ ) nach STRENG sind in Abb. 1 und 2 sog. Reihungsdiagramme aufgestellt worden. (Zur besseren Übersicht sind nur die wichtigsten Oxyde  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  in den Reihungsdiagrammen aufgezeichnet worden.)

Nach der Strengschen Methode erhält man für das Lateritprofil von Kot folgendes Ergebnis:

Bei der Lateritisierung wurde das Eisen und das Bor in den Konkretionen der höheren Profilhorizonte angereichert und das Chrom wurde in allen Proben des

Profils sehr stark angereichert. Alle anderen chemischen Komponenten sind vermindert worden.

Dieses Ergebnis ändert sich erheblich, würde man andere Oxyde statt  $\text{TiO}_2$  als Bezugselement verwenden. Demnach sind alle chemischen Elemente bei der Lateritbildung sehr unterschiedlich stark bewegt worden.

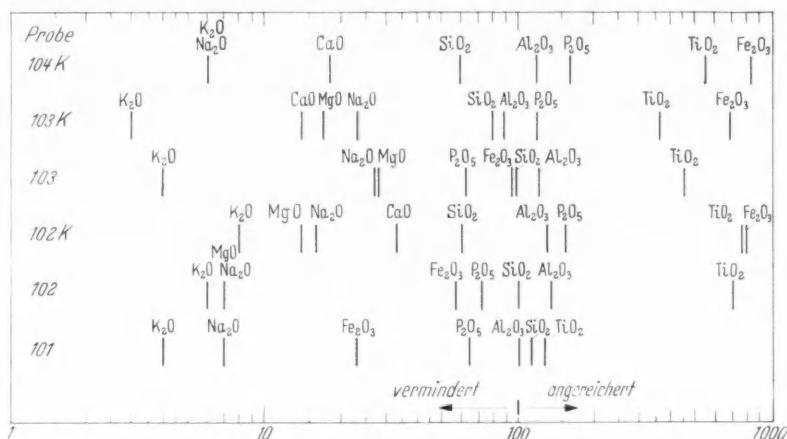


Abb. 1. Reihungsdiagramm mit den Werten nach GROSSER aus Tabelle 4

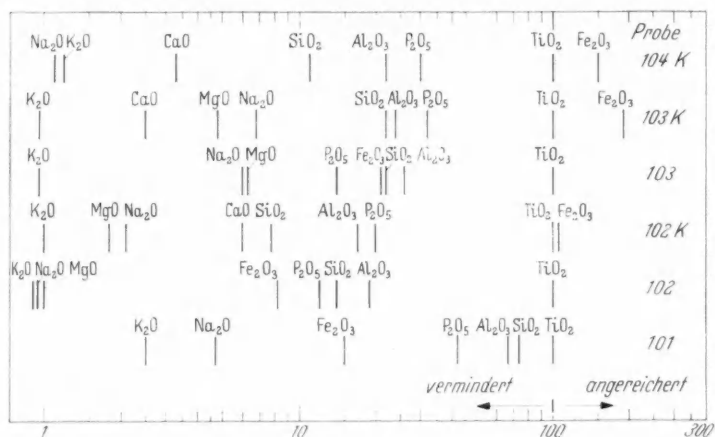


Abb. 2. Reihungsdiagramm mit den Werten nach STRENG aus Tabelle 3

Das Ergebnis der Großerschen Berechnung ist ähnlich. Das Eisen ist in den Konkretionen der höheren Profilhorizonte angereichert. Titan und Bor sind in den Konkretionen und dem Ton der höheren Horizonte stark und das Chrom ist in allen Horizonten sehr stark angereichert.

Eine Aussage über den Anreicherungs Vorgang der einzelnen Komponenten läßt sich beim Lateritprofil von Kot allein nach den Berechnungen von STRENG oder GROSSER nicht machen. Die Anreicherung der genannten Komponenten kann relativ durch Wegfuhr der anderen Komponenten erfolgt sein. Sie kann aber auch durch eine direkte Zufuhr der angereicherten Komponenten verursacht worden sein.

### Die Indexmineral-Methode nach MARSHALL

Die Indexmineral-Methode verwendet als Bezugssystem eine Mineralkomponente des Verwitterungsprofils, die beim Verwitterungsvorgang in ihrer absoluten Menge nicht verändert worden ist. Als besonders geeignete Indexminerale geben MARSHALL (1940) und MARSHALL u. HASEMANN (1942) Schwerminerale z. B. den Zirkon an. Die mengenmäßige Veränderung der chemischen Elemente in den Profilhorizonten wird relativ zu der Menge des Indexminerals bestimmt.

Zur Berechnung von Anreicherung oder Verminderung einer chemischen Komponente bei der Verwitterung wird bei der Indexmineral-Methode im Prinzip die gleiche Formel benutzt wie bei der Strengschen Methode, nämlich:

$$X = \frac{a \cdot I_0}{A \cdot I} \cdot 100,$$

$A$  = Gewichtsprozent einer chemischen Komponente im Ausgangsgestein,

$a$  = Gewichtsprozent der gleichen chemischen Komponente im Horizont H des Verwitterungsprofils,

$I_0$  = Gewichtsprozent des Indexminerals im Ausgangsgestein,

$I$  = Gewichtsprozent des Indexminerals im Horizont H des Verwitterungsprofils.

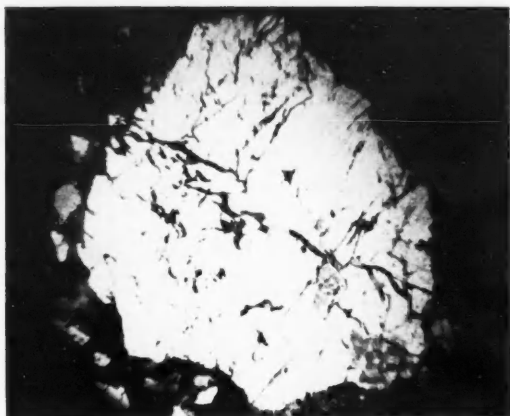


Abb. 3. Das vermessene Quarzkorn. Vergr. 10fach

wendet werden. Dazu muß zunächst geklärt werden, ob der Quarz durch die Verwitterungslösungen nicht zu stark angegriffen wurde und als zuverlässiges Indexmineral für das Lateritprofil von Kot angesehen werden darf. Weiterhin muß untersucht werden, mit welcher Genauigkeit der Quarzgehalt der einzelnen Profileile bestimmt werden kann.

Im Lateritprofil von Kot liegt in den einzelnen Horizonten die überwiegende Menge des Quarzes in der Korngröße zwischen 0,2 und 2 mm  $\varnothing$  vor. Das entspricht der durchschnittlichen Korngröße des Quarzes im zugehörigen unverwitterten Granit.

Das Korngrößenmaximum des Quarzes verschiebt sich in den oberen Profileilen zu etwas kleineren Korngrößen. Diese geringe Kornverkleinerung des Quarzes ist auf eine mechanische Zerkleinerung, wie eingangs beschrieben, zurückzuführen. Der Substanzverlust des Quarzes durch die mikroskopisch nachgewiesene Korrosion muß verhältnismäßig gering sein, weil die am stärksten korrodierten Quarze im Horizont 101 ein größeres Korn haben, als die in den anderen Horizonten.

Um den Substanzverlust der korrodierten Quarzkörner abzuschätzen, wurde ein großes stark korrodiertes Quarzkorn aus einem Dünnschliff der Probe 101 ausgesucht. Um dieses Quarzkorn (Abb. 3) wurde das größtmögliche Vieleck gezeichnet und der von Quarz ausgefüllte Flächenanteil zur Gesamtfläche des Vielecks ausgemessen. Quarzsubstanz füllte zu 90,3% das gezeichnete Vieleck aus. Mit 10% Verlust an Quarzsubstanz muß man unter der Annahme rechnen, daß alle konkaven Begrenzungen des Quarzkornes durch Korrosion entstanden sind.

Im Lateritprofil von Kot soll der Quarz als Indexmineral ver-



Dieser abgeschätzte Verlust an Quarzsubstanz würde für den Horizont 101 als maximaler Verlust gelten. Der Verlust an Quarzsubstanz in den anderen Horizonten des Profils ist nach den mikroskopischen Beobachtungen geringer. Durch die unterschiedlichen Quarzverluste in den einzelnen Horizonten entsteht bei Berechnungen mit dem Quarz als Indexmineral ein Fehler, der nach den obigen Überlegungen verhältnismäßig klein sein muß und die Ergebnisse der Indexmineralmethode nicht wesentlich beeinflussen kann.

Der methodische Fehler bei der quantitativen petrographischen Quarzbestimmung ist am Lateritprofil von Kot klein. Rund  $\frac{4}{5}$  der gesamten Quarzmenge hat eine Korngröße über 0,2 mm  $\varnothing$ . Bei Parallelproben von 10 g Einwaage treten nur kleine Abweichungen im Quarzgehalt der Korngrößen über 0,2 mm  $\varnothing$  auf (Tabelle 5). Der Rest des Quarzes (rund  $\frac{1}{5}$  der Gesamtmenge) in den Korngrößen kleiner als 0,2 mm  $\varnothing$  kann mit einem relativen Fehler von  $\pm 10\%$  bestimmt werden. Bei der vorliegenden Korngrößenverteilung des Quarzes in den Proben des Lateritprofils von Kot ist für die quantitative Quarzbestimmung in der Einzelprobe mit einer relativen Abweichung von  $\pm 5\%$  vom wahren Quarzgehalt des gesamten Gesteins zu rechnen.

Aus diesen Fehlerbetrachtungen folgt, daß der Quarz im Lateritprofil von Kot als Indexmineral geeignet ist.

Der Quarzgehalt der Profilhorizonte läßt sich angenähert aus den chemischen Analysen errechnen, wenn man Quarz, Kaolinit, Muskowit, Hämatit und Rutil als Normminerale verwendet (Tabelle 7). Die Berechnung des Quarzgehaltes aus den chemischen Analysen muß hier mit erheblichen Fehlern behaftet sein, weil mit idealen Mineral-

formeln gerechnet werden muß und Nebengemengteile wie der Diaspor in der Rechnung nicht berücksichtigt werden können. Trotzdem stimmen die errechneten und die petrographisch analysierten Quarzgehalte ziemlich gut überein (Tabelle 6 und 7).

Die Analysenfehler der meisten chemischen Komponenten sind in der Größenordnung um eine Zehnerpotenz kleiner als der Fehler der Quarzbestimmung. Bei

Tabelle 5. Quarzgehalt über 0,2 mm Korngröße von fünf Parallelproben zu je 10 g aus Probe Nr. 101

Einwaage Nr.	Quarzgehalt in %
1	62,2
2	59,2
3	60,2
4	61,0
5	62,4
Mittel	61,0

Tabelle 6. Mineralbestand des Lateritprofils von Kot, mit petrographischen Methoden ermittelt und calcitfrei berechnet

Probe Nr.	Quarz %	Kaolinit %	Glimmer %	Diaspor %	Hämatit %
104 K	20	40	—	—	40
103 K	50	30	—	—	20
103	47,5	29,2	7,6	—	14,2
102 K	15	55	—	—	30
102	60,0	27,6	5,8	0,8	4,2
101	75,8	24,6	—	—	0,1
105 G	26	—	—	—	—

Tabelle 7. Mineralbestand des Lateritprofils von Kot, aus den chemischen Analysen berechnet

Probe Nr.	Quarz %	Kaolinit %	Muskowit %	Hämatit %	Rutil %
104 K	24,6	37,7	3,5	32,0	2,2
103 K	43,5	27,5	1,8	25,8	1,4
103	52,7	39,8	1,9	3,7	1,9
102 K	22,5	40,3	4,1	20,0	3,1
102	50,0	42,1	2,9	2,2	2,8
101	63,9	32,6	2,0	0,9	0,6
105 G	26	—	—	—	—

Verwendung des Quarzes als Indexmineral können die Analysenfehler der chemischen Elemente für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

Die Berechnungen nach der Indexmineral-Methode sind in den Tabellen 8 und 9 aufgeführt. Bei Tabelle 8 ist der petrographisch ermittelte Quarzgehalt und bei Tabelle 9 der aus den chemischen Analysen errechnete Quarzgehalt als Berechnungsgrundlage benutzt worden. Die Inhalte beider Tabellen stimmen im wesentlichen überein.

Nach der Indexmineral-Methode ergeben sich für das Lateritprofil von Kot folgende Verhältnisse:

Die Kieselsäure, die Erdalkalien und die Alkalien sind in allen Proben des Profils auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Menge vermindert. Alle übrigen

Tabelle 8. *Anreicherung der chemischen Elemente im Lateritprofil von Kot berechnet nach der Indexmineral-Methode von MARSHALL mit Quarz als Indexmineral*

(Die Quarzmenge in den Profilhorizonten wurde mit petrographischen Methoden bestimmt.)

Probe Nr.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zr	Pb	B	Cr
104 K	77	704	153	1071	—	23	8	8	883	209	166	177	780	17230
103 K	41	187	45	354	9	7	13	2	243	59	51	—	243	4290
103	54	247	65	51	15	—	15	2	366	34	51	117	—	4545
102 K	104	1329	226	1372	24	56	28	14	955	266	324	—	1271	—
102	43	302	58	25	3	—	3	1	245	31	58	40	272	2773
101	38	52	35	8	—	—	2	1	172	34	24	32	37	754
105 G	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

untersuchten Elemente sind in den Konkretionen des Profils angereichert. In den Tonproben des Profils sind die Elemente teils angereichert teils vermindert.

Eine Sonderstellung nimmt das Chrom ein. Das Chrom ist in allen Horizonten des Profils stark angereichert. Eine solche Anreicherung kann durch Zufuhr des Chroms von außen in das Profil verursacht sein. Wahrscheinlich ist aber der Chromgehalt des zersetzten Granites um etwa eine Zehnerpotenz größer gewesen als der Chromgehalt der Granitprobe 105.

Die Indexmineral-Methode unterscheidet sich von der Strengschen Methode nur durch die Wahl des Bezugssystems. Welches Bezugssystem ist das bessere?

Nach den petrographischen Beobachtungen nimmt der Kaolinitgehalt der Tonproben von Probe 101 über 102 und 103 stetig zu, aber der Aluminiumgehalt muß wegen der Auflösung und Abwanderung von Kaolinsubstanz absolut geringer sein als in der Granitprobe 105. Entsprechend muß bei den Bilanzberechnungen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von Probe 101 über 102 zu 103 ansteigen, aber gegenüber Probe 105 ein Unterschub an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den selben Proben auftreten. Die Ergebnisse der Indexmineral-Methode (Tabelle 8) stimmen mit den Ergebnissen der petrographischen Untersuchungen überein. Nach der Strengschen Berechnungsweise ergeben sich den petrographischen Untersuchungen widersprechende Verhältnisse.

Die Indexmineral-Methode gestattet die Zufuhr eines Elementes und die Wegfuhr direkt zu erkennen. In den Tabellen 8 und 9 geben Werte kleiner als 100 eine Verminderung durch Wegfuhr und Werte größer als 100 eine Anreicherung durch Zufuhr an. Mit der Indexmineral-Methode lassen sich also die Vorgänge

bei der Verwitterung, d. h. die Zufuhr und die Wegfuhr der Elemente in den Profiltellen, quantitativ beschreiben.

Aus den Ergebnissen der Indexmineral-Methode können für das Lateritprofil von Kot noch weitere Folgerungen gezogen werden. Bei den meisten Elementen stehen die an den Proben ermittelten Werte etwa in gleichen Verhältnissen zueinander. Man erkennt eine ziemlich gute Parallelität der Anreicherungsverhältnisse bei den Elementen Ti, Al, P, Zr, Pb, B und Cr (Tabelle 8). Während aber die Elemente Al, P, Zr und Pb nur in den Konkretionen 102 K und 104 K angereichert sind, zeigen Ti, B und Cr auch eine Anreicherung in den Tonproben. Das Chrom ist in allen Proben des Profils sogar sehr stark angereichert. Eine entsprechend starke Zufuhr des Chroms während der Lateritbildung von außer-

Tabelle 9. *Anreicherung der chemischen Elemente im Lateritprofil von Kot berechnet nach der Indexmineral-Methode von MARSHALL mit Quarz als Indexmineral*

(Die Quarzmenge in den Profilhorizonten wurde aus der chemischen Analyse errechnet.)

Probe Nr.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zr	Pb	B	Cr
104 K	63	572	125	871	—	19	6	7	718	170	135	143	634	14010
103 K	47	215	52	406	10	8	14	2	280	68	59	—	279	4930
103	48	223	59	46	14	—	13	2	330	31	46	128	—	4095
102 K	69	886	150	915	16	38	19	9	637	177	216	—	847	—
102	52	363	69	30	3	—	3	3	294	37	70	48	326	3330
101	45	62	41	9	—	—	3	2	204	41	28	38	43	896
105 G	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

halb in das Profil ist sehr unwahrscheinlich. Es liegt der Schluß nahe, daß der zersetzte Granit des Profils einen höheren Gehalt an Cr besitzen hat, als der unzersetzte Granit der Probe 105.

### Die Standardzellen-Methode von T. F. W. BARTH

Bei der Standardzellen-Methode wird die Zahl der Kationen zur Zahl der Sauerstoffatome ins Verhältnis gesetzt. BARTH (1948) erklärt hierzu:

“The standard cell is defined as a rock unit containing 160 oxygens. The sum of the cations (silicon and metals) associated with this unit is very nearly 100 in all ordinary rock types. It is shown that, by using the standard cell as a basis, important petrogenetic relations can be surveyed and quantitatively defined more satisfactorily than by using any other method of petrographic calculation, including the norm method”.

Die Standardzellen-Methode soll vor allem zur Beschreibung petrographischer Zusammenhänge bei der Eruptivgesteinsbildung und bei der Gesteinsmetamorphose dienen. Nach BARTH (1948, 1955) eignet sich die Standardzellen-Methode auch zur Beschreibung von Verwitterungsvorgängen.

In Tabelle 10 sind die Analysen des Lateritprofils von Kot umgerechnet auf die Barthsche Standardzelle. Die Berechnungsweise ist mit zahlreichen Beispielen von BURRI (1959) eingehend beschrieben worden.

Die Standardzellen der Proben des Profils geben eine gute Übersicht über die Zahlenverhältnisse der Kationen. Weiterhin läßt sich die absolute Anreicherung bzw. Verminderung der einzelnen Kationen über die Profilhorizonte hin ablesen. Keine Aussage ist nach der Standardzellen-Methode möglich, ob die absolute

Tabelle 10. Die chemischen Analysen des Lateritprofils von Kot nach BARTH umgerechnet auf die Standardzelle

Probe Nr.	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	Kat.	O	OH
104 K	42,0	1,6	18,4	23,2	—	0,3	0,3	0,5	0,2	86,5	141,6	18,4
103 K	52,2	1,0	12,6	17,8	0,3	0,3	1,3	0,3	0,1	85,9	147,4	12,6
103	60,2	1,1	16,2	2,3	0,5	—	1,4	0,2	0,1	82,0	143,8	16,2
102 K	41,1	2,2	19,6	21,5	0,3	0,6	1,0	0,6	0,2	87,1	140,4	19,6
102	59,4	1,8	17,5	1,4	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	81,0	142,5	17,5
101	65,8	0,4	13,2	0,3	—	0,1	0,4	0,3	0,1	80,6	146,8	13,2
105 G	61,8	0,3	13,7	2,4	1,9	1,6	5,1	6,8	0,1	93,7	154,4	5,6

Anmerkung zu Tabelle 10: Bei der chemischen Analyse von Tonmineralen oder Gesteinen, die Tonminerale enthalten, ist die klassische Unterscheidung von  $\text{H}_2\text{O}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}^-$  unzuweckmäßig. In den Standardzellen des Lateritprofils von Kot wurde jener Teil des analysierten Gesamtwassers als OH verrechnet, der theoretisch als Hydroxylwasser im Kaolinit der einzelnen Proben gebunden sein muß.

Anreicherung eines Elementes durch Zufuhr dieses Elementes oder durch Verminderung anderer Elemente erfolgt ist.

Nach den petrographischen Beobachtungen ist aus den Tonproben 101, 102 und 103 Aluminium durch Auflösung von Kaolinit weggeführt worden. Außerdem muß von Probe 101 über 102 zu 103 der Aluminiumgehalt stetig ansteigen. Diese Verhältnisse sind aus den Standardzellen der Proben nicht zu entnehmen.

#### Bemerkungen zur Methode von MILLOT u. BONIFAS

Als Voraussetzung zur Anwendung der isovolumenometrischen Methode von MILLOT u. BONIFAS (1955) muß im Verwitterungsprofil die Textur des Ausgangsgesteins erhalten geblieben sein. Die im Verwitterungsprofil konservierte Textur des Ausgangsgesteins kann als absolutes Bezugssystem für petrogenetische Berechnungen dienen, wenn in einem Verwitterungsprofil kein geeignetes Indexmineral vorhanden ist. Über gleiche Volumina von Ausgangsgestein und Verwitterungsmaterial läßt sich dann die Abfuhr bzw. Zufuhr der einzelnen chemischen Komponenten berechnen.

Am Lateritprofil von Kot ist leider die Textur des Ausgangsgesteins zerstört. Die isovolumenometrische Methode kann daher nicht zum Vergleich mit den beschriebenen Methoden herangezogen werden.

#### Vergleichende Betrachtung der Methoden und ihrer Ergebnisse

Die am Beispiel des Lateritprofils von Kot beschriebenen Methoden der petrographischen Bilanzberechnung können dem Prinzip nach in zwei Gruppen geteilt werden. STRENG, GROSSER und MARSHALL benutzen die Gewichtsverhältnisse der chemischen Elemente bzw. Oxyde zu Bilanzberechnungen, während nach der Standardzellen-Methode von BARTH die Kationenverhältnisse benutzt werden.

GROSSER berechnet mit dem Verhältnis  $a/A$  die absolute Anreicherung bzw. Verminderung einer chemischen Komponente im Profilhorizont  $H$  gegenüber dem Ausgangsgestein. Über den Vorgang der Anreicherung bzw. Verminderung dieser Komponente ist damit nichts ausgesagt.

Nach der Indexmineral-Methode von MARSHALL wird das Verhältnis  $a/A$  mit dem Verhältnis  $I_0/I$  multipliziert. MARSHALL führt damit ein Bezugssystem in die Bilanzrechnung ein. Wenn das Indexmineral nicht durch Verwitterung oder Neubildung in die Stoffumlagerungen des Profils mit einbezogen worden ist, dann kann aus den nach der Indexmineral-Methode errechneten Werten der chemischen Elemente die Anreicherung durch Stoffzufuhr und die Verminderung durch Stoffwegfuhr direkt abgelesen werden. Von der absoluten Anreicherung eines chemischen Elementes in einem Horizont des Verwitterungsprofils wird jener Teil eliminiert, der durch die Wegfuhr anderer chemischer Elemente verursacht ist. Die Indexmineral-Methode erlaubt quantitative Aussagen über die Zufuhr und Wegfuhr der einzelnen chemischen Elemente in einem Verwitterungsprofil.

Im Prinzip gleicht die Methode von STRENG der Indexmineral-Methode. Bei der Strengschen Methode wird das Verhältnis  $a/A$  mit dem Verhältnis  $B/b$  multipliziert. Nur ist die Verwendung eines chemischen Elementes bzw. Oxydes als Bezugssystem statt eines Minerals unzuweckmäßig. Alle mengenmäßig wichtigen chemischen Elemente eines Gesteins werden an der Zusammensetzung verschiedener Minerale dieses Gesteins beteiligt sein. Von den Mineralen des Gesteins werden einige bei der Verwitterung zersetzt andere nicht. Fast immer wird ein Anteil jedes chemischen Elementes in den Stoffumsatz des Verwitterungsprozesses einbezogen werden. Schon aus diesen Erwägungen kann es nur in Ausnahmefällen in einem Verwitterungsprofil ein chemisches Element geben, das als absolutes Bezugssystem geeignet ist und ermöglicht, die Zufuhr und Wegfuhr der anderen chemischen Elemente zu berechnen. Am Beispiel des Lateritprofils von Kot mußte die Strengsche Methode versagen, weil alle chemischen Elemente bei der Lateritbildung am chemischen Stoffumsatz beteiligt waren.

Durch Umrechnung der chemischen Analysen auf die Standardzelle nach BARTH sind die absoluten Veränderungen der Kationenzusammensetzung in einem Verwitterungsprofil leicht zu übersehen. Mit der Standardzellen-Methode kann, wie nach der Methode von GROSSER, die absolute Anreicherung oder Verminderung der chemischen Elemente im Profil beschrieben werden. Ein Vergleich der Standardzellen läßt keine Aussage über den Vorgang der Anreicherung oder Verminderung eines Kations zu. Eine Anreicherung kann durch direkte Zufuhr des Kations selber oder durch die Wegfuhr anderer Kationen erfolgt sein.

Bei Verwitterungsprofilen ist es zweckmäßiger, die chemische Analyse nicht in die Standardzelle sondern in Kationenprozent umzurechnen, wenn man mit Kationen statt Gewichtprozenten von Oxyden rechnen will. Damit würde die Zahl der Anionen auf 100 Kationen bezogen und nicht die Zahl der Kationen auf 160 Anionen. Die Darstellung einer Analyse durch Kationenprozent weicht im allgemeinen nur wenig von der Darstellung durch die Standardzelle ab. Mit der Standardzelle wird aber ein Bezugssystem (Zahl der Kationen auf 160 Anionen) eingeführt, das sich zur quantitativen Beschreibung der Verwitterungsvorgänge (Zufuhr oder Wegfuhr der chemischen Elemente) am Lateritprofil von Kot als ungeeignet erwiesen hat.

Der Vergleich der angewendeten Methode zeigt, daß die Verwitterungsvorgänge am Lateritprofil von Kot nur mit der Indexmineral-Methode von MARSHALL beschrieben werden können.



Zur quantitativen Beschreibung der Verwitterungsvorgänge muß in einem Verwitterungsprofil ein von den chemischen Analysen unabhängiges Bezugssystem vorhanden sein. Als Bezugssystem kann ein Mineral dienen, das bei der Verwitterung nicht zersetzt oder aus den Verwitterungslösungen abgeschieden worden ist und somit seiner absoluten Menge nach in den Horizonten des Profils konstant geblieben ist. Fehlt ein solches Mineral, dann kann die Methode von MILLOT u. BONIFAS angewendet werden, wenn im Verwitterungsprofil die Textur des Ausgangsgesteins erhalten geblieben ist.

### Summary

Chemical analyses are used by many authors to describe processes of soil development or laterite formation. In this paper some methods of balance calculations are compared by using samples of a laterite profile on granite from India as testing material. It should be proved which of these calculations of transported matter between the different layers are fitting to the mineral analyses of the laterite profile.

Only the results of the method proposed by MASHALL by using an index-mineral as a base for comparison is confirmed by the mineral analyses.

The method of STRENG differs from the above described calculation by using a chemical element as an index. Following STRENG it is supposed that this element remains unchanged during the weathering processes. But certain chemical elements can be constituents of several minerals of a parent rock. During laterite formation all or almost all minerals of the original rock will be altered and the elements will be transported by weathering solutions. Therefore chemical elements do not serve as an index for balance calculations within a laterite complex.

Using GROSSERS method one cannot decide whether the abundance of a certain element is caused by accumulation of this element or by loss of other constituents and vice-versa.

The use of the method developed by MILLOT u. BONIFAS is not advisable except the structure of the original rock is preserved unaltered during laterite formation. This is not indicated in our case.

Für wertvolle Hinweise und Diskussionen während der Anfertigung dieser Arbeit und für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes bin ich Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS und Herrn Dozenten Dr. K. H. WEDEPOHL sehr zu Dank verpflichtet. Die Herren Prof. Dr. H. HARDER, Dr. K. H. WEDEPOHL, Dr. H. DEGENHARDT und Dr. F. FRÖHLICH haben mir in freundlicher Weise ihre Bor-, Blei-, Zirkonium- und Chromanalysen zur Verfügung gestellt, wofür ich diesen Herren hiermit danken möchte.

### Literatur

- BARTH, TOM F. W.: Oxygen in rocks: A basis for petrographic calculations. *J. Geol.* **56**, 49—60 (1948).  
 — The distribution of oxygen in the lithosphere. *J. Geol.* **56**, 41—49 (1948).  
 — Presentation of rock analysis. *J. Geol.* **63**, 348—363 (1955).  
 BILTZ, H., u. W. BILTZ: Ausführung quantitativer Analysen, 7. Aufl. Stuttgart: Hirzel 1955.  
 BURRI, C.: Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage. Basel u. Stuttgart: Birkhäuser 1959.  
 DEGENHARDT, H.: Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkonium in der Lithosphäre. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **11**, 279—309 (1957).  
 FRÖHLICH, F.: Beitrag zur Geochemie des Chroms. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **20**, 215—240 (1960).



- GROSSER, G.: Der Verwitterungsverlauf eines Basaltes aus der Oberlausitz. Fortschr. Mineral., Kristallogr. u. Petrogr. **16**, S. 71 (1931).
- Die Verfahren zur Berechnung und graphischen Darstellung der chemischen Gesteinsverwitterung. 1. Mitteilung über den Basalt des Wacheberges bei Taubenheim a. d. Spree. Chem. d. Erde **7**, 130, 152 (1932).
- Die Veränderungen im Chemismus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung. Chem. d. Erde **11**, 73—216 (1935).
- HARDER, H.: Beitrag zur Geochemie des Bors. Teil I: Bor in Mineralen und magmatischen Gesteinen. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. math.-physik. Kl. **1959**, Nr 5, 67—122.
- Beitrag zur Geochemie des Bors. Teil II: Bor in Sedimenten. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. math.-physik. Kl. **1959**, Nr 6, 123—183.
- HEGEMANN, F., H. M. KÖSTER u. G. NEUBAUER: Die flammenspektrometrische Analyse von Natrium und Kalium in Tonen. Ber. D.K.G. **37**, 483—488 (1960).
- u. H. THOMANN: Spektralphotometrische Verfahren bei der Tonanalyse. Ber. D.K.G. **37**, 127—135 (1960).
- JAKOB, J.: Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien. Basel: Birkhäuser 1952.
- KÖSTER, H. M.: Beitrag zur Kenntnis indischer Laterite. Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. **5**, 23—64 (1955).
- MARSHALL, C. E.: A petrographic method for the study of soil formation process. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **5**, 100—103 (1940).
- , and J. F. HASEMANN: The quantitative evaluation of soil formation and development by heavy mineral studies: A Grundy silt loam profile. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **7**, 448—453 (1942).
- MILLOT, G., et M. BONIFAS: Transformation isovolumetriques dans les phénomènes de latéritisation et bauxitisation. Extrait du Bulletin du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine, Bd. 8, Heft 1. 1955.
- SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis of silicate rocks. Geological Survey Bulletin 1036-C. Washington 1956.
- STRENG, A.: Über den Melaphyr des südlichen Harzrandes. Z. dtsh. geol. Ges. **10**, 99 (1858).
- Die quarzführenden Porphyre des Harzes. I. Die rothen quarzführenden Porphyre. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. **1860**, 129, 155ff.
- Über die quarzführenden Porphyre des Harzes. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. **1860**, 281.
- WEDEPOHL, K. H.: Untersuchungen zur Geochemie des Bleies. Geochim. et Cosmochim. Acta **10**, 69—148 (1956).

Dr. HEINRICH MARTIN KÖSTER,

Staatliches Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie Regensburg  
bei der Technischen Hochschule München, Regensburg, Kumpfmühlerstraße 2

Aus den Mineralogischen Anstalten der Universität Göttingen

## Zur Kristallographie von Polyhalit

Von

OTTO BRAITSCH

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. März 1961)

### Zusammenfassung

An Polyhalit von Altaussee (Salzburg) ergab sich

$$\begin{aligned} a &= 11,68_3 & b &= 16,33_2 & c &= 7,59_9 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90,6_5^\circ & \beta &= 90,1^\circ & \gamma &= 91,9^\circ. \end{aligned}$$

Raumgruppe  $F\bar{1}$  oder  $F1$ . Zellinhalt:  $4 [\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

Reduzierte triklinische Zelle:

$$\begin{aligned} a_0 &= 6,96_2 & b_0 &= 6,97_4 & c_0 &= 8,96_7 \text{ \AA} \\ \alpha &= 104,5^\circ & \beta &= 101,5^\circ & \gamma &= 113,9^\circ \end{aligned}$$

Zellinhalt:  $1 [\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

Indikatrixlage  $\Phi/\rho$  in der flächenzentrierten pseudorhombischen Aufstellung:  $n_\alpha: 69/12$ ,  $n_\beta: -32/88$ ,  $n_\gamma: -123/79$ . Die Tabelle enthält ein indiziertes Pulverdiagramm.

### Gitterkonstanten

Die bisherige kristallographische Kenntnis des Polyhalits fußt auf den Messungen von R. GÖRGEY<sup>2</sup>, der aus dem „jüngeren Steinsalz“ von Staßfurt zahlreiche allerdings immer verzwilligte Kristalle isolierte durch aufwählende Auflösung (in Polyhalit-gesättigter aber NaCl-freier Lösung) und durch sorgfältige Messungen auf dem 2-kreisigen Goniometer die Morphologie und die Zwillingsgesetze aufklärte. Der Polyhalit kristallisiert triklin, vermutlich pinakoidal. GÖRGEY<sup>2</sup>, S. 91, läßt ausdrücklich die Möglichkeit der Zugehörigkeit zur pedialen Klasse offen wegen der Ungleichwertigkeit der Flächenentwicklung auf der Ober- und Unterseite. M. A. PEACOCK<sup>3</sup> transformierte die von GÖRGEY gefundenen kristallographischen Elemente auf eine pseudorhombische Aufstellung mit dem Achsenverhältnis

$$a:1:c = 0,7176:1:0,4657$$

und den Winkeln

$$\alpha = 90^\circ 39' \quad \beta = 90^\circ 06\frac{1}{2}' \quad \gamma = 91^\circ 53'$$

und sagte aus den von GÖRGEY beobachteten Formen mit Hilfe des Bravais-Donnay-Harker-Prinzips eine flächenzentrierte Elementarzelle voraus. Bezogen auf PEACOCKS Aufstellung treten die beiden Zwillingsgesetze (100) und (010) auf; häufig sind die Zwillinge lamellar und nach beiden Gesetzen vorhanden. Zwillinge nach (010) sind meist tafelig, Zwillinge nach (100) sind meist gestreckt nach  $c$  und zeigen meist auch das 2. Zwillingsgesetz.

Obwohl der Polyhalit zu den häufigen und auch genetisch wichtigen Salzmineralen gehört, waren die Gitterkonstanten und die optische Orientierung bisher nicht bekannt, wegen der meist komplizierten feinlamellaren bis faserigen

Verzwilligung. Es wurde daher an mehreren kleinen Proben von Altaussee (Salzburg)\* nach geeigneten Polyhalitkristallen gesucht. Die Stücke waren kräftig rot gefärbt, mittelkörnig, teils feinfaserig (Typus Berchtesgaden), teils derb, teils blättrig, und enthielten viele kleine Drusen mit feinen Gipskristallen (durch inkongruente Polyhalit-Zersetzung entstanden). In Einzelfällen war der Polyhalit mit blaßrotem Steinsalz verwachsen und dann deutlich tafelig ausgebildet. Aus diesen tafeligen Kristallen wurde ein Bruchstück ausgewählt ( $0,4 \times 0,2 \times 0,15$  mm), das nach dem mikroskopischen Befund ein einfacher Zwilling aus zwei Individuen war. Die Zwillingsebene lag parallel der größten Ausdehnung der Kristallplatte.

Die Kristallplatte wurde mit der Zwillingsebene senkrecht zur Drehachse des Goniometers aufgesetzt und auf dem 2-kreisigen Goniometer genau polar gestellt, was möglich war, da die zur Zwillingsebene parallele Fläche trotz der Kleinheit ein sehr gutes Signal gab. Diese Orientierung ist bei einem Ebenenzwilling für die Untersuchung auf der Precession-Kamera sehr vorteilhaft, da in dieser Stellung die reziproken Gitter der beiden Zwillingseindividen mit ihrer gemeinsamen Richtung, nämlich der Normalen auf die Zwillingsebene, in Richtung der Drehachse liegen, so daß auch die Reflexe beider Individuen parallel zur Drehachse (also in der horizontalen Mittellinie) zusammenfallen. Die Präzessionsachse, welche um den Primärstrahl einen Kegel beschreibt, steht senkrecht zur Drehachse des Goniometerkopfes. Daher können verschiedene, in der Zwillingsebene liegende Zonen eingestellt werden. Es wurden Äquator- und Schichtlinien-Aufnahmen um drei verschiedene Zonen hergestellt. Bezogen auf PEACOCKS pseudorhombische Aufstellung ergab sich (mit Mo—K $\alpha$ -Strahlung)

$$\begin{aligned} a &= 11,68_3 \text{ \AA} & \alpha &= 90,6_5^\circ \\ b &= 16,33_2 \text{ \AA} & \beta &= 90,1^\circ \\ c &= 7,59_9 \text{ \AA} & \gamma &= 91,9^\circ \end{aligned}$$

( $\alpha$  nicht direkt gemessen, aus GÖRGEYS Messungen übernommen) Gitterkonstanten  $\pm 0,3\%$ , Winkel  $\pm 0,1^\circ$ .

$$V = 1449 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot Z = 3,9 (\approx 4) [\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$$

Raumgruppe  $F1$  oder  $F1$ .

PEACOCKS Voraussage einer flächenzentrierten pseudorhombischen Zelle wurde also bestätigt (es treten mit dieser Zelle nur Reflexe mit ungemischten Indices auf). Das aus den Gitterkonstanten folgende Achsenverhältnis

$$a : 1 : c = 0,7153 : 1 : 0,4653$$

stimmt mit dem morphologisch bestimmten gut überein.

Der untersuchte Kristall war verzwilligt nach (100). Dies ergab sich bereits eindeutig aus den Precession-Aufnahmen um [010]. In der hierzu gehörigen Äquatorebene (h0l-Reflexe) liegt der Winkel  $\beta^*$ , der fast genau  $90^\circ$  beträgt, so daß die Reflexe der beiden Zwillingseindividen in dieser und nur in dieser reziproken Ebene bei Verzwilligung nach (100) zusammenfallen. Auf der 5. Schichtlinie (h5l-Reflexe), auf welcher mehrere mittelstarke Reflexe liegen, sind die von den Teilindividuen herrührenden Reflexe bereits deutlich getrennt. In der reziproken hk0-Ebene fallen nur die 0k0-Reflexe der Zwillingseindividen zusammen, auf den

\* Herrn Dozent Dr. H. MEIXNER, Hüttenberg, Kärnten, danke ich auch hier für die Beschaffung des Untersuchungsmaterials, das Herr Dozent Dr. MEDWENITSCH gesammelt hatte.

Schichtlinien nimmt die Aufspaltung proportional zu  $h$  zu. In den zwischen  $[010]$  und  $[001]$  liegenden Zonen ist der Aufspaltungsbetrag geringer. Der untersuchte Kristall zeigt also nicht den gewöhnlichen Habitus, da die tafeligen Kristalle nach GÖRGEY meist nach  $(010)$  verzwilligt sind.

Die reziproke  $h0l$ -Ebene zeigt eine ausgeprägte pseudohexagonale Symmetrie (Abb. 1). Nur die schwachen Reflexe 200, 002, 402 lassen auch auf dem Äquator

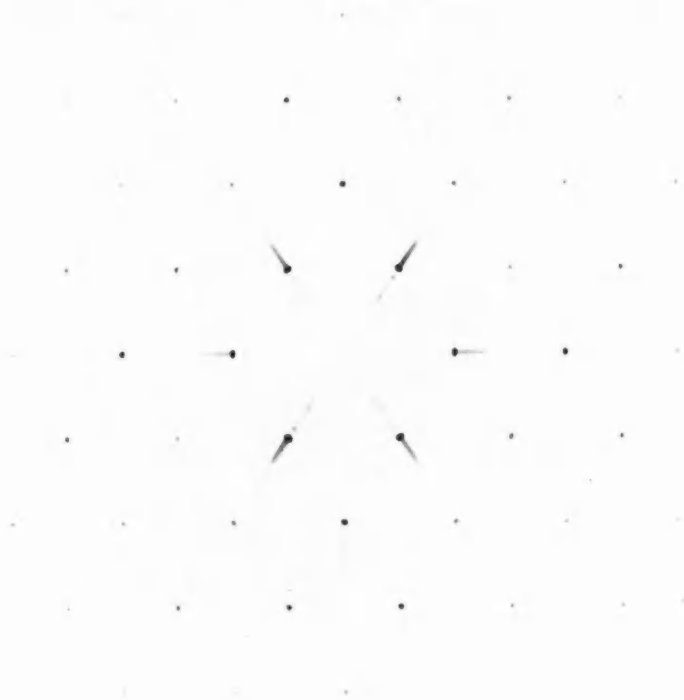


Abb. 1. Polyhalit, Einkristall,  $h0l$ -Reflexe (in flächenzentrierter pseudorhombischer Aufstellung) nach Wegschleifen eines Zwillingsindividuums. Ausgeprägte pseudohexagonale Symmetrie.  $h00$  auf horizontaler,  $00l$  auf vertikaler Mittellinie,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\mu = 30^\circ$ . Natürliche Größe

die pseudorhombische Symmetrie erkennen. Die reziproke  $hk0$ -Ebene zeigt in der Intensitätsverteilung keine Andeutung einer Symmetrieebene.

#### Reduzierte triklinische Zelle

Bei triklinischen Kristallen wird konventionsgemäß eine primitive Aufstellung bevorzugt. Leider hat sich noch keine einheitliche Regelung für die Wahl der Elementarzelle durchgesetzt. Die logisch am besten fundierte, in der analytischen Geometrie schon seit über 100 Jahren eingeführte, für die praktische Verwendung zweckmäßige und nach einfachen Regeln aus einer nicht reduzierten Zelle eindeutig ableitbare Zelle ist das sog. Dirichlet-Triplett (BALASHOV u. URSELL<sup>1</sup>). In diesem sind die Gitterkonstanten  $a < b < c$  kürzeste Translationen und die Kosinus der Winkel  $\alpha, \beta, \gamma$  haben gleiche Vorzeichen (alle spitz oder alle stumpf); die

Winkel selbst können nicht mehr als  $30^\circ$  von  $90^\circ$  abweichen. Im Fall des Polyhalits hat diese reduzierte triklinische Zelle die Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a_0 &= 6,96_2 \text{ \AA} & \alpha &= 104,5^\circ \\ b_0 &= 6,97_4 \text{ \AA} & \beta &= 101,5^\circ \\ c_0 &= 8,96_7 \text{ \AA} & \gamma &= 113,9^\circ \end{aligned}$$

Die Zelle geht aus der pseudorhombischen hervor durch die Transformationsmatrix:

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

und enthält eine Formeleinheit  $[\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

Das Zellvolumen ist  $V = 362 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ , die Raumgruppe  $PI$  (oder  $P1$ ). In Abb. 2 sind die verschiedenen Aufstellungen der Elementarzelle des Polyhalits

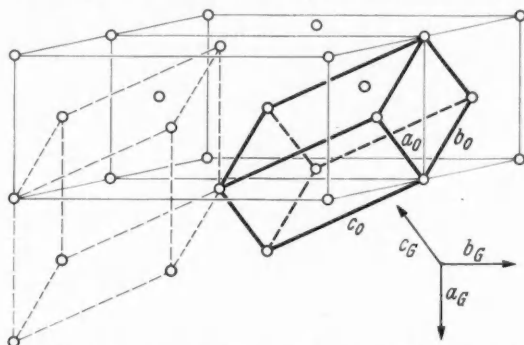


Abb. 2. Vergleich der Polyhalit-Aufstellungen: Zwei flächenzentrierte pseudorhombische Zellen (PEACOCKS Aufstellung), dünn ausgezogen; reduzierte triklinische Zelle (Dirichlet-Triplett), dick ausgezogen; primitive triklinische Zelle nach PEACOCK, dünn gestrichelt. GÖRGEYS Aufstellung ergibt eine A-zentrierte Zelle mit zwei Formeleinheiten, nur das Achsentriplett  $a_G, b_G, c_G$  ist angegeben

wiedergegeben. Die beiden kürzesten Gitterkonstanten der reduzierten triklinischen Zelle liegen in der Ebene mit der pseudohexagonalen Symmetrie, so daß diese Zelle auch der Struktur angepaßt ist.

Für die von PEACOCK vorgeschlagene primitive triklinische Zelle, die aus der pseudorhombischen durch die Transformationsmatrix  $\frac{1}{2}(101/011/00\bar{2})$  hervorgeht, erhält man die Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a_p &= 6,97_4 \text{ \AA} & \alpha &= 114,4^\circ \\ b_p &= 8,96_7 \text{ \AA} & \beta &= 123,1^\circ \\ c_p &= 7,59_9 \text{ \AA} & \gamma &= 75,4^\circ \end{aligned}$$

$$V = 362 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Sie ist wesentlich schiefer als die reduzierte triklinische Zelle. Diese verdient daher den Vorzug.

Falls der Polyhalit triklin-pinakoidal kristallisiert, muß das Mg auf dem Symmetriezentrum angeordnet sein.

### Die optische Orientierung

Für weitere Untersuchungen wurde nach der Gitterkonstantenbestimmung das eine Zwillingindividuum weggeschliffen, wobei der Schleiffortschritt laufend durch konoskopische Beobachtung kontrolliert wurde. Der Zwilling gibt nämlich ein Überlagerungsachsenbild, da die optischen Haupttrichtungen schief zur Zwillingsebene stehen. Nach Entfernen des Zwillings erschien ein Achsenbild etwas schief zur stumpfen Bisektrix, mit einer optischen Achse am Rande des Gesichtsfeldes.

feldes. Die Vermessung mit dem Drehkonoskop ergab die Indikatrix-Lage und als morphologische Bezugselemente die parallel zum Objektträger liegende Fläche (100) [PEACOCK's flächenzentrierte Zelle, hier und im folgenden], die räumliche Lage einer guten Spaltbarkeit und einer schlechten Querabsonderung. Durch nachfolgende Precessionaufnahmen gelang die Indizierung der guten Spaltbarkeit als (101) und der Querabsonderung als fast parallel zu (010). Hierdurch ergab sich eindeutig folgende optische Orientierung (vgl. Abb. 3):

	PEACOCK's flächenzentrierte Zelle		Reduzierte trikline Zelle	
	$\Phi$	$\varrho$	$\Phi$	$\varrho$
$n_\alpha$	69	12	44	64
$n_\beta$	-32	88	-88	36
$n_\gamma$	-123	79	145	67

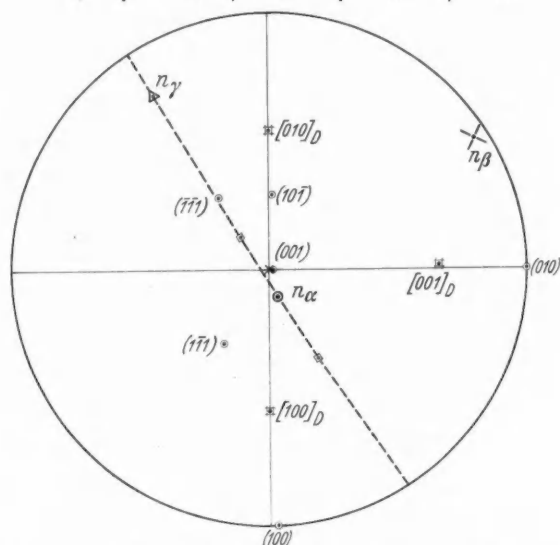


Abb. 3. Optische Orientierung von Polyhalit in der flächenzentrierten pseudorhombischen Aufstellung, ferner Achsentriplett der reduzierten triklinen Aufstellung ( $[100]_D$ ,  $[010]_D$ ,  $[001]_D$ ) relativ zur pseudorhombischen Aufstellung

Da die Spaltfläche (101) nicht sehr genau einmeßbar war, beträgt der wahrscheinliche Fehler etwa  $\pm 3^\circ$ .

Mit Hilfe der Fresnelschen Konstruktion wurden die Auslöschungsschiefen bestimmt. Sie betragen  $n'_\alpha$  auf (010) gegen (101)  $+44^\circ$

gegen (100)  $-13^\circ$

$n'_\alpha$  auf (100) gegen (101)  $-85^\circ$

gegen (010)  $+6^\circ$

$n'_\alpha$  auf (001) gegen (101)  $-35^\circ$

gegen (100)  $-35^\circ$

gegen (010)  $+53^\circ$

$n'_\alpha$  auf (101) gegen (100)  $-80^\circ$

gegen (010)  $+8^\circ$

Charakter der Längsrichtung:  $[001] \perp [010] \perp [100]$



Die Vorzeichen der Auslöschungsschiefe sind konventionsgemäß von der morphologischen Bezugsrichtung aus im Uhrzeigersinn positiv genommen. Die Schwingungsrichtungen sind auf Abb. 4 eingetragen, ebenso der gemessene Achsenwinkel ( $2V_\alpha = 64^\circ$ ).

Die Zwillinge nach (100) und (010) sind im Schnitt parallel (001) nach der Auslöschungsschiefe also unterscheidbar. Dieser Schnitt ist leicht erkennbar, da er

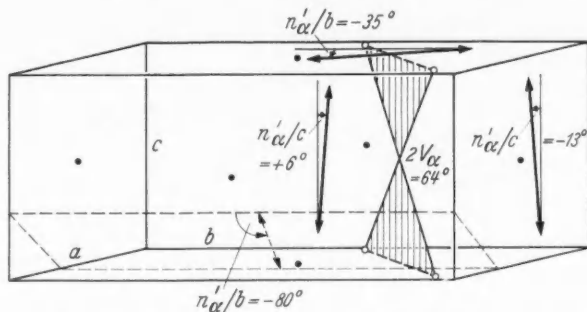


Abb. 4. Auslöschungsschiefen  $n'_\alpha$  des Polyhalits auf den Endflächen und der Spaltfläche in der pseudorhombischen Aufstellung und optische Achsenebene

fast senkrecht zur spitzen Bisektrix liegt. Die optische Achsenebene steht fast genau senkrecht auf der langen Diagonale in (001) der flächenzentrierten Zelle, d.h.  $n'_\alpha \approx n_\beta$  liegt fast parallel der langen Diagonale.

### Pulverdiagramm

Aus den Gitterkonstanten wurden die  $d$ -Werte des Pulverdiagramms\* berechnet. Um eine eindeutige Zuordnung von berechneten  $d_{\text{calc}}$  und beobachteten Reflexen  $d_{\text{obs}}$  zu erreichen, wurden die aus den vorhandenen Einkristallaufnahmen geschätzten Intensitäten herangezogen. Die Indizes sind sowohl für die reduzierte triklone Zelle (hkl) in der Tabelle wie für die pseudorhombische flächenzentrierte Zelle (HKL) in der Tabelle angegeben. Die Indizierung (flächenzentrierte Zelle) ist zuverlässig bei H0L, H1L, H2L, H5L, HK0, HK1-Reflexen; die übrigen HKL sind auf den vorhandenen Einkristallaufnahmen nicht kontrollierbar und daher unsicher. Nur Reflexe mit beobachteten relativen Intensitäten  $>3$  wurden berücksichtigt. Die in Pulveraufnahmen mit dem Philips-Zählrohrngoniometer beobachteten Intensitäten wurden für drei Vorkommen angegeben:

- a) für faserigen Polyhalit von Berchtesgaden;
  - b) für derben Polyhalit aus Flöz Thüringen, Herfa (Werra), ded. Dr. J. HENTSCHEL;
  - c) für „Krugit“ aus Staßfurt
- (a und c aus dem mineralogischen Museum der Universität Göttingen).

Der „Krugit“ ist nach den  $d$ -Werten von Polyhalit nicht unterscheidbar. Er enthält lediglich etwas mehr Anhydrit-Beimengungen als die untersuchten Polyhalite. Jedoch stimmen die Intensitäten nicht immer überein. Insbesondere liegt die stärkste Polyhalitlinie bei  $d = 2,91 \text{ \AA}$ , während sie beim „Krugit“ bei  $3,17 \text{ \AA}$

\* Herrn Dr. W. H. BAUR danke ich auch hier für die Aufstellung des  $d$ -Wert-Programms. Die Rechnung wurde auf der IBM 650 durchgeführt.

Tabelle. Pulverdiagramm von Polyhalit

hkl	HKL	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}$	$\frac{100 I}{I_{\text{max}}}$					
				Berchtes- gaden	Herfa	Staßfurt „Krugit“			
100	111	5,984	6,00	8	12	17			
011	131	5,955	5,95	3	8	11			
110	200	5,838	5,82	7	6	2			
111	220	4,824	4,802	7	5	3			
012	131	4,156	4,15	3	3	2			
102	131	4,080	4,04	2	2	2			
			3,48 br	3	5	37 Anhydrit			
210	311	3,410	3,406	8	12	8			
121	311	3,408							
211	311	3,362	3,353	2	2	2			
021	202	3,188	3,175	45	72	100			
201	202	3,181							
211	331	2,967	2,97	5	6	9			
102	151	2,937	2,943	5	11	17			
220	400	2,919	2,912	100	100	48			
012	151	2,893	2,89						
103	151	2,873	2,846	12	16	37			
111	042 (?)	2,797	2,766	4	3	21 (+ Anhydrit)			
113	042 (?)	2,765							
201	242	2,543	2,56	5	6	2			
021	242	2,502	2,49						
113	260	2,497	5	6	3				
212	331	2,417				2,404			
222	440	2,412	4	5	4				
123	351	2,406				2,350			
122	351	2,349	6	5	3				
222	440	2,338				2,334 br			
213	351	2,335	2	3	3				
120	133	2,257				2,25			
123	133	2,250	3	4	4 (+ Anhydrit)				
130	422	2,218				2,213			
103	171	2,209	2 br	3	3				
014	171	2,196				2,18			
013	171	2,184	3	3	2				
004	080	2,040				2,035			
			2,00	4	6 br	4			
214	153	1,955	1,948						
331	620	1,907	1,904	5	5	2			
214	371	1,904							
222	004	1,900	1,897	4	5	3			
322	551	1,872	1,873						
233	551	1,868	5	6	12				
221	024 (?)	1,855				1,859			
232	551	1,820	1,810	4	5	14			
323	551	1,813	1,806						
312	462 (?)	1,791	1,781	4	5	4			
134	462 (?)	1,781							
241	602	1,734	1,729	3	1	8			
042	404	1,594	1,589						
233	571	1,5908	12						
402	404	1,590				1,555			
333	660	1,559							
440	800	1,4596				1,458			

liegt. Da aber keine abweichenden Linien auftreten, kann aus den Pulveraufnahmen wohl noch kein wesentlicher Unterschied abgeleitet werden. Die beiden

Polyhalitvorkommen waren a) ziegelrot und b) blaßpurpurrot gefärbt, während der „Krugit“ dunkelgrau war. Möglicherweise beeinflussen bereits geringe isomorph eingebaute Fe-Gehalte die Intensitäten im beobachteten Sinne. Außerdem muß aber mit systematischen Fehlern bei der Intensitätsmessung gerechnet werden (Korngrößen zum Teil  $>5\mu$ ; Textureffekte).

Die Zusammenfassung von „Krugit“ und Polyhalit erscheint daher auch nach dem Pulverdiagramm berechtigt.

Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN danke ich für freundliche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Sachbeihilfe.

#### Literatur

- <sup>1</sup> BALASHOV, W., and H. D. URSELL: The choice of the standard unit cell in a triclinic lattice. *Acta cryst.* **10**, 582—589 (1957).
- <sup>2</sup> GÖRGEY, R.: Über die Krystallform des Polyhalit. *Tschermak's mineral. petrogr. Mitt.* **33**, 48—102 (1915).
- <sup>3</sup> PEACOCK, M. A.: The relation of leightonite to polyhalite. *Amer. Mineralogist* **23**, 38—45 (1938).

Privatdozent Dr. O. BRAITSCH,  
Mineralogische Anstalten der Universität Göttingen, Lotzestraße 16/18

## Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit- und Columbitgruppe

Von

HELMUT SCHRÖCKE

Mit 13 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. April 1961)

Inhalt	Seite
Einleitung . . . . .	92
A. Indizierung der Niobatdiagramme . . . . .	92
B. Stabilitätsbetrachtungen an Niobaten und $\text{TiO}_2$ . . . . .	94
C. Die Systeme $\text{FeWO}_4$ und $\text{MnWO}_4$ mit $\text{FeNbO}_4$ . . . . .	97
D. Die Verschiebung der Zusammensetzung von Mischkristallen in Salzschnmelzen . . . . .	98
E. Die heterotyp mischbaren Systeme . . . . .	101
F. Die Volumenänderungen im System $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . . . . .	106
G. Der Nb-Gehalt von Wolframit . . . . .	108
Zusammenfassung . . . . .	109
Literatur . . . . .	110

### Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>4b</sup> wurden Isomorphiebeziehungen von Wolframaten und Niobaten untersucht. Nach Abschluß dieser Arbeit gelang es, den Strichfokus der Röhre senkrecht zum Krümmungsradius des Quarzmonochromators der Guinierkamera zu stellen, so daß dadurch weit intensivere Diagramme in einem Bruchteil der früheren Zeit gewonnen werden konnten. Die bei der Indizierung der Niobate früher nicht meßbaren schwachen Nebenlinien wurden so meßbar. Von hier aus wurde eine Neuindizierung der Niobate und eine Überprüfung der Systeme mit Niobaten notwendig. Dabei ergab sich unter anderem, daß manche Systeme bis zu erstaunlich niedrigen Temperaturen vollständig heterotyp mischbar sind. Der Fa. H. C. Stark, Goslar, danke ich sehr für eine Spende von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

#### A. Indizierung der Niobatdiagramme

Die überraschende Ähnlichkeit der Diagramme von  $\text{FeNbO}_4$  mit denen von  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (Columbit) macht eine Überprüfung seines Gitters notwendig. Bisher sind die erhaltenen Kristalle zu klein, es stehen also nur Pulveraufnahmen zur Verfügung. Bis etwa zu  $\vartheta = 30^\circ$  wurden die Guinierdiagramme nach der Eichmethode<sup>4b</sup> genau vermessen. Die Angaben der Tabelle erfolgen in  $\vartheta \text{ Fe}_{K\alpha(1+2)}$ , da hierfür die Fehlerfortpflanzung des Meßfehlers für zwei Interferenzen durchgerechnet ist. Die Vermessung von scharfen und genügend intensiven Linien liefert einen Fehler von  $\pm 0,0046^\circ$  bei einem Meßfehler von 0,01 mm, die Vermessung von schwächeren und nicht ganz scharfen liefert  $\pm 0,02^\circ$  bei einem Meßfehler von  $\pm 0,04$  mm. Für andere funktionale Zusammenhänge F oder G (Gl. 6 und 12 S. 185<sup>4b</sup>), d. h. bei Berechnung der Gitterkonstanten aus anderen Indizes sind die Fehler natürlich anders und für mehr als zwei Gitterkonstanten auf jeden Fall größer als für den berechneten tetragonalen Fall mit  $\vartheta_{(110)}$  und  $\vartheta_{(101)}$ . Aus der Tabelle folgt, daß die meisten Interferenzen in dem Fehlerbereich von  $\pm 0,02^\circ$  liegen. Die Berechnung der Gitterkonstanten aus Hauptlinien liefert einen kleineren Fehlerbereich.

Für  $\text{FeNbO}_4$  wurden nach Neupräparation etwas von <sup>4b</sup> verschiedene Gitterkonstanten ermittelt. Die Ähnlichkeit des Diagrammes mit dem von  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  ergab, daß die beiden früher nicht indizierbaren Nebenlinien als Columbit nur mit den bei Columbiten auch auftretenden Indizes (012) und (142) indiziert werden können. Für beide ist jedoch die Differenz zwischen Meß- und Rechenwert als einzigen Interferenzen größer als der Fehlerbereich. Zudem ist die Anordnung einer  $\text{ABO}_4$ -Verbindung in der 6-Schichtenfolge des Columbites nicht einfach möglich.  $\text{FeNbO}_4$  und  $\text{FeWO}_4$  sind noch bei  $650^\circ\text{C}$  unbeschränkt mischbar, während  $\text{FeNbO}_4$  und  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  bei  $1000^\circ$  eine Mischungslücke haben von 63–100 Mol-%  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , so daß wohl am Wolframitgitter von  $\text{FeNbO}_4$  nicht zu zweifeln ist.

Bei  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  (s. später) lassen sich die beobachteten Überstrukturen nur durch Verdopplung von  $a_0$  indizieren.

In der lückenlosen Mischungsreihe  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  verschiebt sich die Interferenz Wolframit (111) kontinuierlich unter Annäherung der Intensität bis zur Koinzidenz mit  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (140). Zugleich ist für (140) die Differenz von Meß- und Rechenwert größer als der Fehlerbereich. Ob dies ein Hinweis ist, daß  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  monoklin ist, kann nur an Einkristallen geprüft werden. Bei Neuherstellung von  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , wobei vor dem Anheizen des Ofens besonders gut auf die Entfernung aller Luft aus der Apparatur geachtet wurde, fehlt die Interferenz (140) ganz.

Für Columbit wird allgemein die Raumgruppe  $D_{2h}^{14}$  angegeben. Die Gegenüberstellung der Auslöschungsbedingungen mit den beobachteten Interferenzen zeigt, daß jedoch die folgenden Raumgruppen in Frage kommen:  $D_{2h}^1$ ,  $D_{2h}^5$  ( $hko$  mit  $h = 2n$ ),  $D_{2h}^7$  (außer  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ , da für  $hol$   $h + l = 2n$ ).

In $D_{2h}^{14}$ vorhanden	Beobachtete Interferenzen		
	$\text{FeNb}_2\text{O}_6$	$\text{MnNb}_2\text{O}_6$	$\text{NiNb}_2\text{O}_6$
$okl$ mit $k = 2n$ . .	031, 032, 033	031, 033	031, 033
$hol$ mit $l = 2n$ . .	103	201	
$hko$ mit $h + k = 2n$	230	430	230

Die hier erhaltenen und weiter verwendeten Gitterkonstanten der Reinkomponenten sind:

	$a_0$	$b_0$	$c_0$
Wolframitgitter			
$\text{FeWO}_4$ . . .	4,7331	5,7147	4,9669
$\text{FeNbO}_4$ . . .	4,6421	5,6148	4,9972
Columbitgitter			
$\text{FeNbO}_4$ . .	4,9972	13,926	5,6148
$\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . .	5,0456	14,215	5,7180
$\text{MnNb}_2\text{O}_6$ . .	10,172	14,473	5,7659
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . .	5,0241	14,018	5,6782
$m$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0098$	$\pm 0,0014$

Für  $\text{FeNbO}_4$  sind die Gitterkonstanten zum Vergleich in das Columbitgitter transformiert. Die mittleren Fehler der einzelnen Messungen für das Columbit-

Tabelle der vermessenen Interferenzen

FeNbO <sub>4</sub>					FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>					MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				
<i>hkl</i> Vol.	<i>hkl</i> Col.	I	$\delta^*$ gem.	$\delta$ ber.	<i>hkl</i>	I	$\delta$ gem.	$\delta$ ber.		<i>hkl</i>	I	$\delta$ gem.	$\delta$ ber.	
100	030	sss	12,2	12,044						020	ss	7,6	7,693	
011	101	sss	15,0	15,042						201	ss	14,6	14,712	
110	031	st	15,677	15,709	031	st	15,374	15,396		031	st	15,194	15,177	
					040	s	15,799	15,817		040	s	15,563	15,529	
111	131	st	19,450	—	131	st	19,125	—		231	st	18,890	—	
					140	s	19,301	19,474						
020	002		20,184	—	002	m	19,804	—		002	m	19,633	—	
—	012	ss	20,538	20,608						330	s	20,576	20,438	
										321	st	20,983	20,942	
002	200	st	22,810	—	200	st	22,579	—		400	st	22,391	—	
021	102	m	23,310	23,313	102	st	22,916	22,918		202	st	22,727	22,720	
					032	ss	23,2	23,309						
200	060	m	24,636	24,666	060	s	24,1	24,132		060	s	23,739	23,677	
102	230	s	26,154	26,121	230	s	25,815	25,784		430	ss	25,538	25,506	
121	132	m	26,595	26,604	132	m	26,117	26,092		232	s	25,843	25,804	
112	231	m	28,259	28,221	231	m	27,862	27,827		431	m	27,6	27,530	
					240	s	28,2	28,091		440	sss	27,8	27,748	
—	142	s	28,706	28,931	142	s	28,4	28,381		242	sss	28,2	28,030	
211	161	s	29,391	29,435						510	sss	28,9	28,740	
										441	sss	29,8	29,668	
022	202	m	31,281	31,264	202	st	30,821	30,801		402	m	30,576	30,526	
320	062	m	32,787	32,785	062	m	32,069	32,072		062	m	31,642	31,574	
					103	s	32,8	32,906						
					033	m	33,189	33,215		033	m	32,864	32,854	

\* Alle  $\delta$  für Fe<sub>k</sub>  $\alpha_{(1+2)}$ .

gitter wurden hier nicht gesondert ermittelt, sondern sind etwas kleiner als die hier mitgeteilten, die sich bei der Volumenberechnung im System MnWO<sub>4</sub>—FeNbO<sub>4</sub> (s. unter C) ergaben.

### B. Stabilitätsbetrachtungen an Niobaten und TiO<sub>2</sub>

Da K. BRANDT<sup>1</sup> für FeNbO<sub>4</sub> nicht wie hier Wolframit-, sondern Rutilgitter fand, wurde eine Stabilitätsabschätzung beider Gitter wünschenswert. Diese ist möglich nach einer Ableitung aus der Debyeschen Theorie<sup>3</sup>. Für den Umwandlungspunkt  $T_u$  von zwei Modifikationen gilt für 1 Mol, wobei  $n$  die Zahl der Atome

$$H_1 - H_2 = T_u (S_1 - S_2)$$

$$\Delta S = n \cdot 3R \ln \frac{\Theta_{D_2}}{\Theta_{D_1}} = 3R \ln \sqrt[3]{\frac{d_2}{d_1}}$$

$$T_u = \frac{\Delta H}{n \cdot 3R \ln \sqrt[3]{\frac{d_2}{d_1}}}$$

in der Formeleinheit,  $\Theta_D$  die charakteristische Temperatur nach DEBYE und  $d$  die Dichten sind. Der Beitrag der Molwärme zur Enthalpie wird vernachlässigt. Alle Daten und Berechnung der Gitterenergie nach LANDOLT BÖRNSTEIN, 4. Kristalle 1955, Gitterkonstanten von Rutil nach<sup>4b</sup>, Dichten aus röntgenographischen Daten berechnet.



	Dichten für		Umwandlungsenthalpie	Umwandlungs- temperatur
TiO <sub>2</sub>	Anatagitter 4,064	Rutilgitter 4,277	$\Delta H = 97 \text{ kcal/Mol}$	$T_u \gg T_s$
FeNbO <sub>4</sub>	Rutilgitter 5,321	Wolframitgitter 5,452	$\Delta H = 337 \text{ kcal/Mol}$	$T_u \gg T_s$
FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Rutilgitter 5,574	Columbitgitter 5,760		

Die Madelungsche Konstante für das Wolframitgitter wurde aus der Berechnung der Gitterenergie von FeWO<sub>4</sub> und MnWO<sub>4</sub> nach dem Bornschen Kreisprozeß von LEUTWEIN<sup>2</sup> ermittelt zu 5450. Die Überprüfung dieses Schemas für Umwandlungen mit bekanntem  $T_u$  kann nicht an der Umwandlung von ZnS bei 1020° C oder von CsCl bei 445° C nachgeprüft werden, da beide Gitter nicht reine Ionenbindung haben. Beim CsCl-Gitter von CsCl z. B. kann der Van-der-Waalsche-Anteil nicht vernachlässigt werden. Dieser bewirkt erst, daß die Tieftemperaturmodifikation, das CsCl-Gitter, die größere Gitterenergie hat.

Da die Madelungsche Konstante des Wolframitgitters in kcal · cm/Mol größer ist als die doppelte Konstante für das Rutilgitter (2170) und das Wolframit- und Columbitgitter sehr ähnlich sind, bedingt dies bei größerer Dichte des Columbites, daß dieser unter  $T_u$  die stabile Modifikation ist. Es kann jedoch nicht verschwiegen werden, daß nach den hier ermittelten Gitterkonstanten die Dichte des Columbites  $d = 5,497$  wird. Damit kann diese Abschätzung nicht mehr angewandt werden, da nur dann + Werte für  $T_u$  erhalten werden, wenn die Modifikation mit größerer Gitterenergie auch die größere Dichte hat.

Für die schon oft diskutierte Frage der Stabilität der TiO<sub>2</sub>-Modifikationen läßt sich aussagen, daß Rutil bis zum Schmelzpunkt  $T_s$  die stabile Modifikation ist. Für FeNbO<sub>4</sub> ist das Wolframitgitter bis zum Schmelzpunkt stabil entsprechend dem experimentellen Befund, daß von 1340° C bis herab zu 500° in Festkörperreaktionen und Salzschnmelzen, bei Reinkomponenten und Mischkristallen nur Wolframitgitter gefunden wird.

So wie das Diagramm von FeNbO<sub>4</sub> eine größere Ähnlichkeit zu FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> als zu Wolframit zeigt, war dies anscheinend auch für MnNbO<sub>4</sub> und MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> der Fall. Die inzwischen mögliche Messung auch schwacher Interferenzen gestattete eine Nachprüfung. Diese ergab, daß bei der Darstellung aus Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in KCl bei 800—1000° C im gut bedeckten Pt-Tiegel sich stets MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> mit der in der Tabelle angegebenen Überstruktur bildet. Die gleiche Überstruktur (330), (321) fand sich sehr schwach in anderen MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Präparaten wieder. (330) und (321) fallen nicht mit Interferenzen von MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zusammen. Dichtmessungen ließen bei gleicher Zahl der O für  $\frac{\text{FeNbO}_4 \cdot 6}{\text{FeNb}_2\text{O}_6 \cdot 4} = \frac{d_1}{d_2} = 0,95$  erwarten.

Gefunden wurde  $\frac{4,79}{5,17} = 0,93$ . Für beide Mn-Niobate ergab sich die Dichte des MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  $d = 5,08$ . Bei Prüfung der käuflichen Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Präparate fanden sich im röntgenamorphen Pulver sehr schwache Linien von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Die daraufhin selbst nachgeprüften Bildungsbedingungen von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: „Durch Glühen aus MnO<sub>2</sub> unter 930° C, über 930° O-Abgabe“ bestätigten sich nicht. Auch noch unter 900° ließen sich im röntgenamorphen Pulver einige schwache Linien von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nachweisen. Die Farbe des Produktes ist dabei dunkelrot wie Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nicht schwarz wie Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die früher<sup>4b</sup> erwähnte Verunreinigung des MnNbO<sub>4</sub> entsprach bei weitem nicht der bei stöchiometrischer Einwaage von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu erwartenden

Menge an Mn-Oxyd. Es muß also durch KCl-Dampf Mn-Oxyd aus dem bedeckten Tiegel abtransportiert worden sein. Bei Nachprüfung in evakuierten Quarzampullen entstanden sofort größere Verunreinigungen durch dunkles Mn-Oxyd, das sich dem röntgenographischen Nachweis entzog. Es wurde etwas Gas entwickelt,

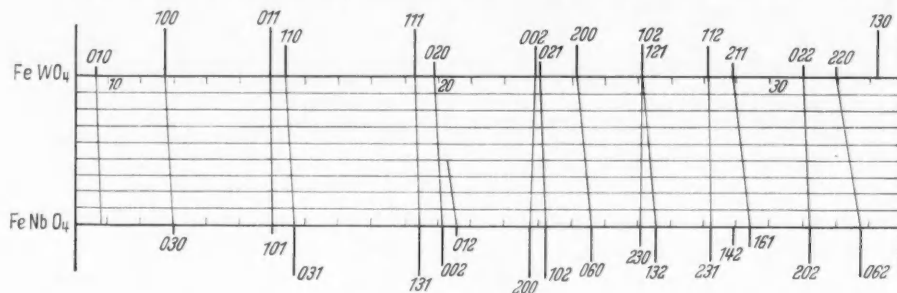


Abb. 1. Schema der Interferenzverschiebung im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  für  $\text{Fe}_{k\alpha} (1 + 2)$ , Festkörperreaktionen bei  $1000^\circ \text{C}$

das sich mit alkal. Pyrogallollösung als  $\text{O}_2$  nachweisen ließ und an der Ampullenwand fand sich ein dünner violetter Beschlag. Damit läßt sich das Bild des folgenden Reaktionsablaufes gewinnen:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zerfällt zum Teil zu  $\text{MnO}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zum Teil disproportioniert es zu  $\text{MnO}$  und  $\text{Mn}$  in höheren Wertigkeitsstufen.

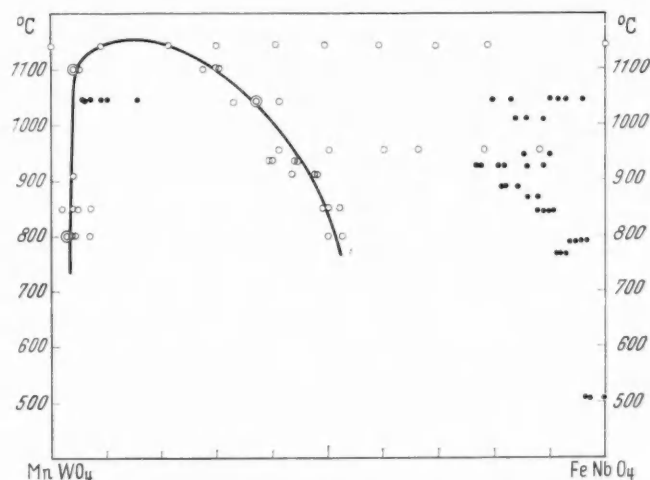


Abb. 2. Meßwerte der Mischkristalle im System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$ . Kreise: durch Festkörperreaktionen, Punkte: durch Salzschnmelzen. Neben den Grenzmischkristallen sind 2 Reihen im Mischkristallgebiet von  $\text{FeNbO}_4$  gezeichnet

Dabei oder beim Zerfall von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zu  $\text{MnO}$  wird etwas  $\text{O}_2$  entwickelt.  $\text{MnO}$  bildet mit  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ . Wenn bei diesem Ablauf  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  tatsächlich anwesend ist, ist die Stabilität des  $\text{MnNbO}_4$  gegenüber  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  bedeutend geringer, da es nicht gebildet wird. Bis zur Möglichkeit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder ein haltbares  $\text{Mn}^{3+}$  Salz zu gewinnen, muß die Frage des  $\text{MnNbO}_4$  zurückgestellt werden. Das gleiche gilt für  $\text{NiNbO}_4$  und  $\text{CoNbO}_4$ . Die am  $\text{NiNbO}_4$ -Präparat ermittelten Gitterkonstanten stimmen sehr gut mit Literaturangaben für  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  überein.

C. Die Systeme  $\text{FeWO}_4$  und  $\text{MnWO}_4$  mit  $\text{FeNbO}_4$ 

Das System  $\text{FeNbO}_4$ — $\text{FeWO}_4$  zeigt bei  $1000^\circ\text{C}$  und in Festkörperreaktionen eine vollkommen normale Linienverschiebung unbeschränkter Mischkristallbildung (Abb. 1). Die Columbitinterferenzen (012) und (142), die im Wolframitgitter nicht vorhanden sein sollten, lassen sich zum Teil in das Mischkristallgebiet hineinverfolgen. Da sich das Gleichgewicht infolge von Nebenreaktionen hier nur schlecht in Salzschnmelzen einstellt, wurde das System auch früher schon nur durch Festkörperreaktionen untersucht. Eine Versuchsreihe bei  $647^\circ\text{C}$  ergab noch vollständige Mischbarkeit, jedoch haben die Mischkristalle nach 40 Tagen noch verbreiterte Hauptlinien, so daß hier die Schwelle des Beginnes der Festkörperreaktionen praktisch erreicht ist.

Bei Weiterarbeit am System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  stellte sich heraus, daß der Konzentrationsprung bei  $930^\circ\text{C}$  durch die verschiedene Untersuchungsmethodik entsteht. Das System ließ sich bis  $800^\circ$  herab durch Festkörperreaktionen untersuchen. Die Entmischungskurve ist gut bis dorthin verfolgbar (Abb. 2).

Bei einer Meßgenauigkeit<sup>4b</sup> der Zusammensetzung an den Eichgeraden von  $\pm 0,7$  Mol-% für (111) und  $\pm 1,8$ % für (111) schwanken die Meßergebnisse der Grenzmischkristalle um  $\pm 3$ —4%. In Salzschnmelzen entstehen stets viel  $\text{FeNbO}_4$ -reichere Mischkristalle neben sehr  $\text{FeNbO}_4$ -armen als sowohl den Grenzmischkristallen als auch den Mischkristallen außerhalb der Mischungslücke entspricht. Bei Ausgangsmischungen in der Mischungslücke schwanken die Meßergebnisse der Festkörperreaktionen der Grenzmischkristalle statistisch ohne Rücksicht eines Ganges der Zusammensetzung der Ausgangsmischungen. In Salzschnmelzen verschieben sich jedoch die Gehalte der entstehenden Mischkristalle systematisch mit der Ausgangsmischung. Hierzu ein Beispiel: Mischungsreihe in KCl bei  $1043^\circ\text{C}$ .

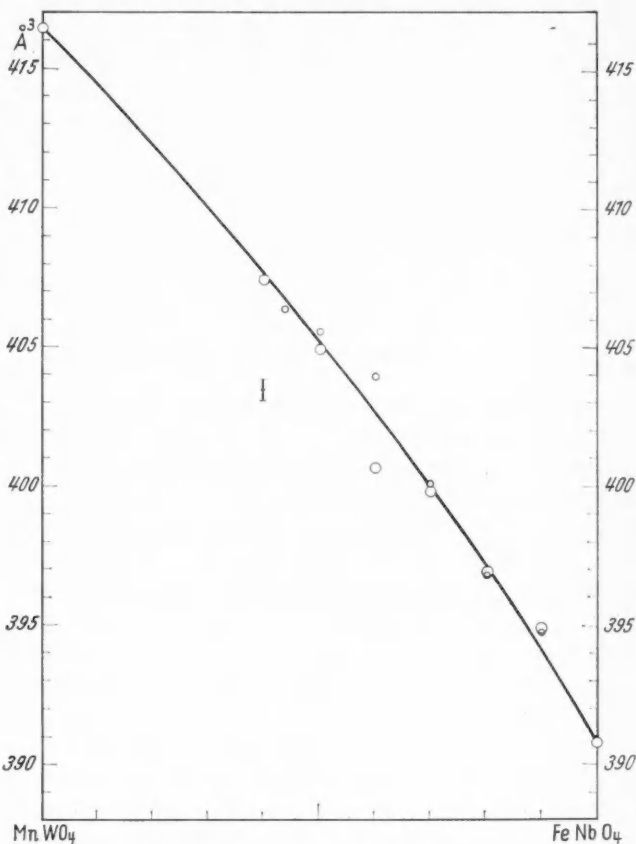


Abb. 3. Das Volumen von Mischkristallen im System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$ . Große Kreise bei  $1140^\circ\text{C}$ , kleine Kreise bei  $954^\circ\text{C}$

Bei einer Meßgenauigkeit<sup>4b</sup> der Zusammensetzung an den Eichgeraden von  $\pm 0,7$  Mol-% für (111) und  $\pm 1,8$ % für (111) schwanken die Meßergebnisse der Grenzmischkristalle um  $\pm 3$ —4%. In Salzschnmelzen entstehen stets viel  $\text{FeNbO}_4$ -reichere Mischkristalle neben sehr  $\text{FeNbO}_4$ -armen als sowohl den Grenzmischkristallen als auch den Mischkristallen außerhalb der Mischungslücke entspricht. Bei Ausgangsmischungen in der Mischungslücke schwanken die Meßergebnisse der Festkörperreaktionen der Grenzmischkristalle statistisch ohne Rücksicht eines Ganges der Zusammensetzung der Ausgangsmischungen. In Salzschnmelzen verschieben sich jedoch die Gehalte der entstehenden Mischkristalle systematisch mit der Ausgangsmischung. Hierzu ein Beispiel: Mischungsreihe in KCl bei  $1043^\circ\text{C}$ .

		Mol-% Einwaage						
		80	70	60	40	30	20	10
		MnWO <sub>4</sub>						
Mol-%	(111)	94,5	94	93	91	90	72,5	
gem.	(111)	94,5	95,5	93,5	93	92	84,5	
an	$\left(\frac{111 + \bar{1}\bar{1}\bar{1}}{2}\right)$		20,5	17	10	8,5	7	4

Eine Berechnung des Volumens der Elementarzelle (Abb. 3) homogener Mischkristalle von 10 zu 10 Mol-% hergestellt bei 1140 und 954° C zeigt keinerlei Anomalität. Beide Kurven fallen innerhalb der Fehlergrenze zusammen und sind schwach nach oben gekrümmt. Die Berechnung aus (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (020) und (002) in Wolframitindizes liefert bei dreifacher  $a_0$ -Konstanten durch Fehlerfortpflanzung des Fehlers der Interferenzen von  $0,0046^{4b}$  für  $\text{Fe}_{k_{a(1+2)}}$  folgende Fehler  $m_{3a} = \pm 0,0098 \text{ \AA}$ ,  $m_b = \pm 0,0014 \text{ \AA}$ ,  $m_c = \pm 0,0011 \text{ \AA}$ . Berechnung des Volumens mit  $3a_0$  also dem Inhalt der Columbitzelle entsprechend liefert  $mV = \pm 0,43 \text{ \AA}^3$ .

#### D. Die Verschiebung der Zusammensetzung von Mischkristallen in Salzschnmelzen

Der Befund, daß durch bloße Anwesenheit der Salzschnmelze das Potentialminimum im binären System der Doppeloxyde nicht erreicht werden kann, ist offenbar neu. Es sind im System  $\text{MnWO}_4\text{—FeNbO}_4$  röntgenographisch keine Nebenreaktionen nachweisbar. Der gleiche Effekt wurde nur noch im System  $\text{FeWO}_4\text{—FeNbO}_4$  gefunden. In diesem zwangen röntgenographisch nachweisbare Nebenreaktionen zur Untersuchung nur durch Festkörperreaktionen. In beiden Systemen sind die sich entsprechenden Kationen verschiedenwertig. Im System  $\text{FeWO}_4\text{—NiWO}_4$  wurde ebenfalls eine systematische Gehaltsverschiebung viel kleineren Ausmaßes im Mischkristallgebiet außerhalb der Mischungslücke beobachtet. Die Verschiebung erfolgt dort zu jeweils  $\text{FeWO}_4$ -ärmeren Mischkristallen, ist in allen isothermen Reihen gleichsinnig, je Reihe etwa gleichgroß und in der Größe von der Temperatur der Reihe abhängig. Steigende Temperatur scheint die Verschiebung zu verkleinern. Der Verbleib des restlichen  $\text{FeWO}_4$  ist dabei noch ungeklärt. Eine Verschiebung der Zusammensetzung der Grenzmischkristalle ist nicht zu befürchten, wie man aus den mitgeteilten Meßreihen<sup>4b</sup> ersehen kann.

Tempern einer Serie von Mischungen 30 Mol-%  $\text{MnWO}_4$ , 70 Mol-%  $\text{FeNbO}_4$  der Reinkomponenten bei 970° C (bei etwa 15000 At zu Pillen gepreßt, in Quarzampullen im Vakuum) zeigte bereits nach 30 min nur noch schwache Reste der Hauptlinien (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) der Ausgangssubstanzen. Die Linien der neuen Mischkristalle liegen zunächst noch unscharf an der richtigen Stelle. Nach 3 Std beginnen schon die höheren Interferenzen zunehmend scharf zu werden, während (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) noch unscharf und nicht durch vollkommenen Intensitätsabfall getrennt sind. Erst nach einigen Tagen werden die beiden Hauptinterferenzen scharf. Die Umwandlung ist also mehrphasig. Von den Transportmöglichkeiten: durch die Dampfphase, mit Diffusion durch Festkörper und an Oberflächen scheinen die beiden letzten infolge der kurzen Reaktionszeit maßgebend zu sein.

Das Tempern homogener Mischkristalle von Mischungen (90—60%  $\text{MnWO}_4$ ) die bei  $970^\circ$  in der Mischungslücke liegen, führt nach 3 Tagen zu keinem meßbaren Ergebnis, neue Linien treten noch nicht auf.

Tempern von homogenen Mischkristallen der Zusammensetzung außerhalb der Mischungslücke der Festkörperreaktionen (50, 40, 30, 20%  $\text{MnWO}_4$ ) bei  $970^\circ$  in KCl-Schmelze (evak. Quarzampullen) führt zu Mischkristallen aus dem Streuungsbereich der Reaktionen von Reinkomponenten in Salzschnmelzen:

		Mol- % Einwaage			
		50	40	30	20
		$\text{MnWO}_4$			
Mol- %	(111)	80	75	90,5	85,5
gem.	( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	90	87	92	92,5
an	$\left(\frac{111 + \bar{1}\bar{1}\bar{1}}{2}\right)$	22,2	16	9,5	11,5

Die Interferenzen sind scharf, aber eine Reihe von zusätzlichen Linien, die in jeder Mischung voneinander nach Lage und Zahl verschieden sind, zeigen Nebenreaktionen an.

Das Tempern von Reinkomponenten in Salzschnmelzen liefert die oben erwähnten systematischen Verschiebungen (Abb. 3), die in Reihen bei verschiedener Temperatur verschieden groß sind und mit sinkender Temperatur nicht mehr zu trennen sind von der Schwelle der Reaktion zu Mischkristallen. Der Streuungsbereich der Meßergebnisse ist weit größer als bei den Grenzmischkristallen in Festkörperreaktionen.

Tempern der Mischung 30 Mol- %  $\text{MnWO}_4$ , 70 Mol- %  $\text{FeNbO}_4$  bei  $970^\circ \text{C}$  in KCl ergab in einer zeitlichen Versuchsreihe, daß nach 30 min die Linien unscharf werden. Ob dies ein Effekt von Gitterstörungen der Reinkomponenten infolge der Aufnahme der Gegenkomponenten ist oder durch mehrphasige Umwandlung bedingt ist, kann bei Gehaltsunterschieden von 10—15 Mol- % nicht mehr entschieden werden. Bereits nach 3 Std sind die Hauptinterferenzen (111) und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) scharf. In der gleichen Zeit werden also Störungen in der Nahordnung der Mischkristalle in der Schmelze gegenüber der Festkörperreaktion beseitigt. Dann findet mit wachsender Zeit noch eine kleine Gehaltsverschiebung statt derart, daß die Zusammensetzung sich wieder den Reinkomponenten nähert.

Einwaage 30 Mol- % $\text{MnWO}_4$ , 70 Mol- % $\text{FeNbO}_4$									
	Zeit								
	1	2	3	6	12	18	24	36	48
	Std								
% $\text{MnWO}_4$ (111)	84,5	64	85	87	95	89	90	92,5	97
gem. ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	93	86	92	95,5	97	87	94	88	98,5
an $\left(\frac{111 + \bar{1}\bar{1}\bar{1}}{2}\right)$	12,5	25	14	17,5	7,5	1	12	7,5	9,5

Da die Frage, ob Mischkristallgleichgewichte in der Natur erreichbar sind und erreicht werden von großer Bedeutung ist, ist es notwendig in den verschiedensten

Medien (Festkörper,  $H_2O$ ,  $H_2O$  mit gelösten Salzen, Schmelzen) darüber Untersuchungen anzustellen, denn magmatische Schmelzen sind ebenfalls Salzschnmelzen mit ähnlichen Möglichkeiten der Verschiebung der Zusammensetzung von Mischkristallen.

Die Gründe dafür, daß den wahren Gleichgewichten in den reinen Oxydsystemen durch Festkörperreaktionen am nächsten zu kommen ist, sind:

1. Keine möglichen Störungen durch weitere Komponenten.
2. Einfachst möglicher Ablauf der Reaktionen (nur durch Diffusion an Oberflächen, durch Festkörper oder Transport durch Dampf).
3. Statistisches Schwanken der Meßergebnisse der Grenz- und anderen Mischkristalle bei systematischer Verschiebung der Ausgangsmischung.

Daß in Zeiten, die gegenüber der Einstellung der Mischkristalle durch Festkörperreaktionen aus den Reinkomponenten groß sind, keine Entmischungen stattfinden, beeinträchtigt die obigen Kriterien nicht. Das Gleichgewicht kann nur ausnahmsweise gleichschnell von beiden Seiten erreichbar sein. Die Entmischung entspricht einer negativen Diffusion. Da die Geschwindigkeit von Diffusionsvorgängen abhängig ist von der Potentialdifferenz, können bei sehr flachem Verlauf des metastabilen und instabilen Teiles der Potentialkurve der Mischungen die zugehörigen Diffusionsgeschwindigkeiten sehr klein werden. Das Gleichgewicht kann aber unter Umständen auch gar nicht von einer Seite erreicht werden, wenn die Keimbildungsarbeiten der entstehenden Mischkristalle zu groß sind, wie dies<sup>4b</sup> für die Entmischung diskutiert wurde.

Einer befriedigenden Erklärung stehen vorläufig noch unsere ungenügenden Kenntnisse der Abläufe in Salzschnmelzen entgegen.

Im ersten Zeitabschnitt der Reaktion der Reinkomponenten zu Mischkristallen in Salzschnmelzen sind bei mehrphasigem Ablauf noch beide Reinkomponenten als Bodenkörper vorhanden. Die Lösung ist an beiden Reinkomponenten gesättigt. Für die verschiedenen Mischkristalle hat sie eine jeweils konstante Übersättigung. Aus einer Lösung mit bestimmten Konzentrationen A und B, auch einer übersättigten, sollte bei gleicher Temperatur jeweils nur ein bestimmter Mischkristall auskristallisieren. Es ist dies nicht der Fall. Schon wenn die Ausgangskomponenten noch vorhanden sind, stellt sich der jeweils etwa „richtige“ Mischkristall ein. Die Erklärung kann bei Betrachtung der Kleinbereiche gewonnen werden. Bei statistischer Mischung der Körnchen der Reinkomponenten wächst der Keim des neuen Mischkristalles zwischen diesen. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit in der Lösung der zeitbestimmende Teilvorgang ist, dann ist die Menge der zu diffundierenden Substanz bei zunächst gleichen Diffusionsgeschwindigkeiten proportional der Größe der von den Partikeln der Ausgangskomponenten begrenzten räumlichen Winkeln um den Keim des Mischkristalles. Dann bestimmt schließlich die Menge der Reinkomponenten die Zusammensetzung der Mischkristalle.

Für die Verschiebung der Gehalte sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Es soll hier nur folgende diskutiert werden. Salzschnmelzen sind weitgehend ionar dissoziiert. Es ist anzunehmen, daß die transportierte Substanz ebenfalls ionar gelöst ist. Dabei wird  $FeNbO_4$  mit  $Fe^{3+}$  und  $NbO_4^{3-}$ -Ionen wandern. Die verschiedenwertigen Einzelkationen  $Mn^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  können unterschiedlicher Solvation unterliegen. Mit verschieden großen und verschieden fest gebundenen Solvathüllen wird die Diffusionsgeschwindigkeit beider verschieden groß sein.



Dies wird gestützt durch Meßreihen von Festkörperreaktionen und in Salzschnmelzen, die wie im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  (s. später) zu gleichen Meßergebnissen führen. Es wird damit weiter gezeigt, daß nicht die geringen Unterschiede der möglichen Solvatation der  $(\text{WO}_4)^{2-}$ - und der  $(\text{NbO}_3)^{-}$ -Ionen die Ursache der Gehaltsverschiebungen sind, sondern die der ungleich geladenen Kationen ohne O-Komplexe.

Der Abbau der Solvatkomplexe erfordert eine Aktivierungsenergie und kann ebenfalls die Geschwindigkeit des Gesamtablaufes beeinflussen. Beides führt beim höher geladenen Ion gleichsinnig zu Verlangsamung des Ablaufes und damit zur Verschiebung der Zusammensetzung.

Nach Abbau einer Reinkomponente, z.B. A, bleibt nach diesem Schema noch eine gewisse Restmenge der anderen Reinkomponente übrig. Auch jetzt ist die Menge der zudiffundierenden Substanz zu einem neuen Keim bei gleichen Diffusionsgeschwindigkeiten von A und B proportional den Anteilen von A und B in der Ausgangsmischung, die sich jetzt lediglich in Reinkomponente B und Mischkristalle AB aufteilt. Bei der Geschwindigkeitshemmung der Komponente B wird sich also in diesem groben Modell nichts mehr ändern.

Etwas anders gelagert ist das Problem des Endes der Mischkristallbildung nach tiefen Temperaturen. Je höher der Schmelzpunkt der Komponenten, um so größer also in der Regel die Gitterenergie ist, bei um so höheren Temperaturen endet die Reaktionsfähigkeit der betreffenden Komponente über Festkörperreaktionen und Lösungen, wobei die Reaktionsschwelle der Festkörperreaktionen  $100^\circ\text{C}$  und mehr über der des Lösungsumsatzes liegt. In Lösungen schließlich hört das Wachstum der Mischkristalle bei höheren Temperaturen auf als das Wachstum der Reinkristalle. Vor dem Ende der jeweiligen Reaktionsschwellen werden nur noch gestörte Kristalle gebildet.

Bei Mischkristallbildung über Festkörperreaktionen und mehrphasigem Ablauf, also Koexistenz der abzubauenen Reinkomponenten und der aufzubauenen Mischkristalle, hängt die Reaktionsschwelle sicher ab vom Ende der Transportmöglichkeiten entlang den Kristalloberflächen. Bei Mischkristallbildung über Lösungen und mehrphasigem Ablauf liegt es nahe, die Reaktionsschwelle mit dem Wachstumsmechanismus in Verbindung zu bringen. Die aus der Lösung am wachsenden Kristall eintreffenden Bausteine gelangen nicht sofort unmittelbar an die Wachstumsstellen, sondern zunächst in eine Adhäsionsschicht auf der Kristalloberfläche, in der sie mit großer Geschwindigkeit beweglich sind. Es ist denkbar, daß mit sinkender Temperatur die höher geladenen Ionen die Potentialberge der Kristalloberfläche nicht mehr zu überspringen vermögen und so nicht mehr an die Wachstumsstellen gelangen können.

#### E. Die heterotyp mischbaren Systeme

Die Systeme  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{MnWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$  sind unbeschränkt bis zu erstaunlich tiefen Temperaturen mischbar. Aus den Mischkristallreihen ergibt sich einheitlich das Transformationsschema der Indizes:

Wolframit	$h$	$k$	$l$
$\text{FeNb}_2\text{O}_6$	$l$	$3h$	$k$
$\text{MnNb}_2\text{O}_6$	$2l$	$3h$	$k$

Wenn die beiden Gitter nach dieser Transformation parallel (Abb. 3, 5<sup>4b</sup>) aufgestellt werden, sind die Ebenen der gleichen Koordinationsoktaeder parallel

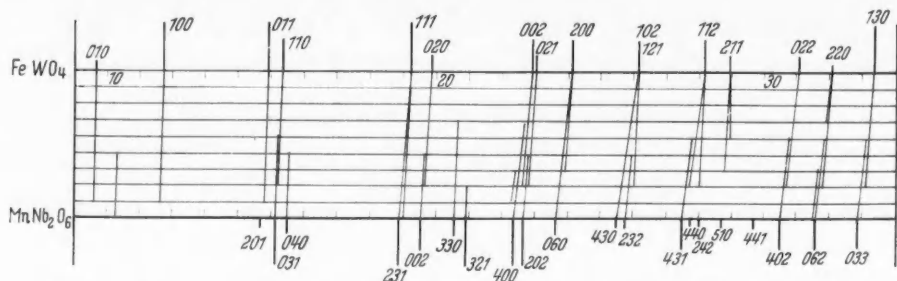


Abb. 4. Schema der Interferenzverschiebung im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  für  $\text{Fe}_{k\alpha} (1 + 2)$

und die Verknüpfung der Oktaeder ist bis in Einzelheiten die gleiche lediglich die Schichtenfolge ist  $\text{Fe—W}$  bzw.  $\text{Fe—Nb—Nb—Fe—Nb—Nb}$ . Damit ist

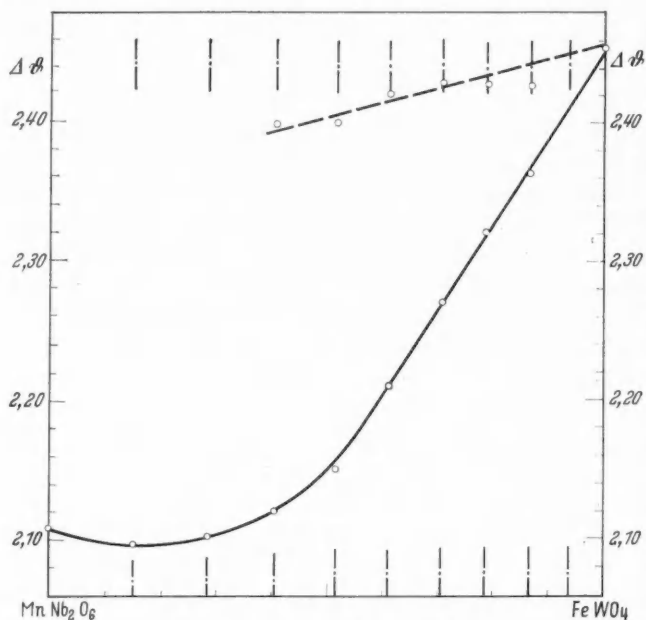


Abb. 5. Eichkurven im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  für  $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(111)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$  unten und  $\Delta\theta = \theta_{\text{W}(\bar{1}11)} - \theta_{\text{Sn}(110)}$  oben

das Columbitgitter zwar nicht eine einfache Überstruktur des Wolframgitters, aber der statistische gegenseitige Ersatz der Kationen wird so verständlich. In den Zustandsdiagrammen läßt sich kein Wolframfeld von einem Columbitfeld wie im System  $\text{UO}_2$ — $\text{ZrO}_2$ <sup>4c</sup> durch eine Phasenkoexistenz höherer Ordnung abgrenzen.

Die Interferenzen der Mischkristallreihen folgen im großen kontinuierlich der Transformationsformel. Im einzelnen zeigen sich einige bemerkenswerte Erscheinungen.

Ausgehend von den Interferenzen der Reinsubstanzen, die sich nach der Transformation entsprechen, gibt es gewisse Bereiche der Mischungen, in denen manche Linien verdoppelt sind. Die Linienabstände sind dabei mit normalen Debye-Scherrer-Kameras oft nicht mehr auflösbar. Im Bereich solcher Verdoppelung sinkt die Intensität beider Linien oft ab, ohne daß die Linien unscharf werden. Es sind dies wohl besondere Baufehler. Im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  ist das Interferenzsystem (Abb. 4) dargestellt für Festkörperreaktionen 24 Std bei 1050° C. Die Mischkristalle werden bis 0,01 mm groß. Es sind eine Reihe solcher

Linienverdopplungen vorhanden. Beim Weitertempnen der Proben 10 Tage bei  $1000^{\circ}\text{C}$  verschwinden von allen Verdopplungen nur einige Nebenlinien bei (002) (021)—(400) (202). Bei Darstellung der Mischkristalle in  $\text{NaCl-KCl}$  bei  $722^{\circ}\text{C}$  in 4 Tagen gibt es Verdopplungen nur noch bei (121)—(232) und (022)—(402). Die vom  $\text{FeWO}_4$  (111) abzweigende Seitenlinie ist ebenfalls verschwunden. Auf die Messungen wirken sich diese Baufehler nicht aus, wenn die Verschiebung von Hauptlinien zur Eichung benutzt wird. Die Messung dieser Probenreihe bei  $722^{\circ}$  an der Eichgeraden nach der Probenreihe bei  $1050^{\circ}$  ergab z. B.:

Mol.-% $\text{FeWO}_4$								
Einwaage	20	30	40	50	60	70	80	90
gem.	10	19,5	37,5	50	61,5	70	80,5	86

Die Ungenauigkeit der ersten drei Glieder ist durch die Krümmung der Eichkurve bedingt (Abb. 5).

Im System  $\text{FeWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$  fehlen bei Festkörperreaktionen in der Reihe von  $1185^{\circ}\text{C}$  gegenüber der von  $1020^{\circ}\text{C}$  die Verdopplungen für (112)—(231) und (022)—(202) (Abb. 10).

An den Hauptlinien (111) und (111) des Systems  $\text{MnWO}_4\text{—FeNbO}_4$  (Abb. 6) läßt sich ersehen, daß sich das monokline Gitter von  $\text{MnWO}_4$  kontinuierlich in das

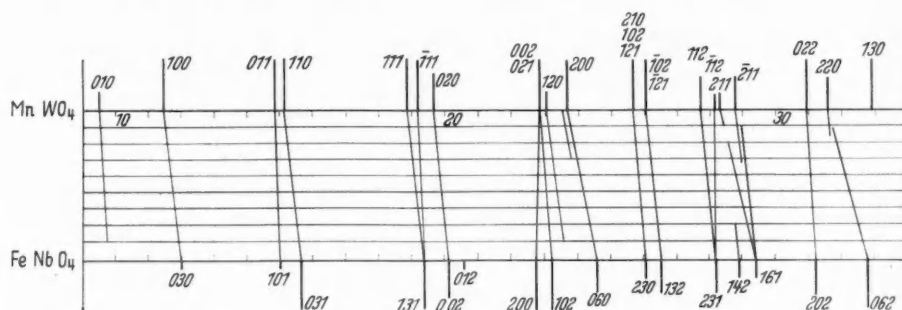


Abb. 6. Schema der Interferenzverschiebung im System  $\text{MnWO}_4\text{—FeNbO}_4$  für  $\text{Fe}_{k\alpha(1+2)}$

rhombische von  $\text{FeNbO}_4$  verändert. Die Intensität der beiden Hauptlinien bleibt dabei gleichstark. Im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  (Abb. 4) teilt sich (111) ganz analog dieser Beobachtung. Ab 50%  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  sinkt die Intensität der Nebenlinie bis sie bei 90% fast verschwunden ist. Ob die Mischungen hier durch einen monoklinen Zustand gehen, obwohl die Reinkomponenten beide rhombisch sind, wurde noch nicht geprüft.

Im System  $\text{MnWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$  (Abb. 7) verschiebt sich (111) kontinuierlich von  $\text{MnWO}_4$  an und unter Intensitätsabnahme von 50%  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  auf (140) zu, um zuletzt nach Lage und Intensität mit (140) zusammenzufallen. Da  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (140) offenbar nicht richtig indiziert ist, könnte dies bedeuten, daß der richtige Index (131) oder in normaler monokliner Aufstellung (311) lauten sollte und  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  schwach monoklin ist ( $\beta$  halb so groß wie bei  $\text{MnWO}_4$ ).

Das System  $\text{MnWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  ist bei  $1000^{\circ}\text{C}$  nicht mischbar<sup>4b</sup>. Meßbare Mengen der Gegenkomponenten werden nicht aufgenommen. Die Untersuchung ist durch eine Reihe von Koinzidenzen niedrig indizierter Interferenzen erschwert.

Im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  wurde die Darstellung von  $\text{MnNbO}_4$  auf  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  (Abb. 5, 8) umgerechnet. Dabei ändert sich die Eichgerade um in  $\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{W}(111)} - \vartheta_{\text{Sn}(110)} = 1,8046 + 0,0612x$  mit  $mx' = \pm 0,78$  Mol-% benutzbar

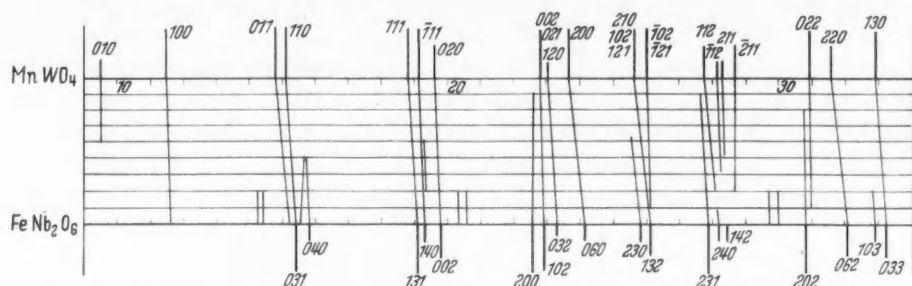


Abb. 7. Schema der Interferenzverschiebung im System  $\text{MnWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$  für  $\text{Fe}_{k\alpha}(1+2)$

von  $x=5,5$  bis  $x=10$ ,  $x=10$  entspricht  $\text{FeWO}_4$ . Die früher in den Systemen  $\text{FeWO}_4\text{—FeNbO}_4$ ,  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  gezeichneten sehr breiten und flachen Entmischungskurven entsprechen besser dem unteren Ende der Mischkristallbildung.

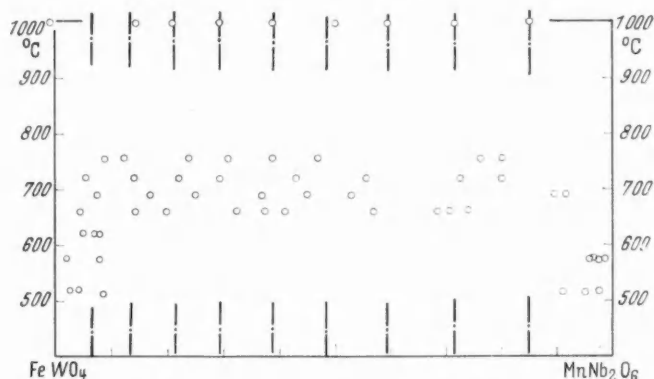


Abb. 8. Die Meßwerte der Mischkristalle im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$

Das Gebiet unbeschränkter Mischbarkeiten reicht sicher noch weiter nach unten. Bei  $760^{\circ}$  liegt im System  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  die Reaktionsschwelle der Festkörperreaktionen zu Mischkristallen, bei  $660^{\circ}$  liegt die entsprechende Reaktionsschwelle in Salzschnmelzen.

Im System  $\text{MnWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$  (Abb. 9) hört die Reaktionsfähigkeit im festen Zustand zu Mischkristallen bei  $650^{\circ}$  auf. Bei  $647^{\circ}$  konnte in 34 Tagen nur noch ein unvollkommener Umsatz erzielt werden.  $100^{\circ}$  tiefer hört die Reaktionsfähigkeit in Salzschnmelzen auf. Bei  $543^{\circ}$  gelang es, unbeschränkte Mischbarkeit sicherzustellen, jedoch sind infolge Linienunschärfe nur makroskopische Messungen der Interferenzen bei größeren Verschiebungen [z.B. (200)—(060)] möglich. Die Bestimmung der Zusammensetzungen geschah an (110)—(031) mit der Ausgleichsgeraden

$$\Delta\vartheta = \vartheta_{\text{Sn}(110)} - \vartheta_{\text{Nb}(031)} = 1,634 - 0,0197x, mx' = \pm 2,51 \text{ Mol.-%}$$

für  $x=0$  bis  $x=10$ ,  $x=10$  entspricht  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ .

Bei den Mischkristallen 80 und 90 %  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  treten einige zusätzliche Interferenzen auf, die sich nur zum Teil durch Verdopplung der Gitterkonstanten befriedigend indizieren lassen.

$\text{Fe}_{k\alpha(1+2)}^{\text{gem.}}$	I	$hkl$ für $2a, 2b, 2c$	ber.
14, 301	m	—	—
14, 440	s	241	14, 512
20, 365	s	0/10/1	20, 447
		332	20, 452
20, 582	st	104	20, 571
		1/10/0	20, 631

Das Gebiet des Auftretens dieser Interferenzen verbreitert sich unter  $1000^\circ$  bis 60 %  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , zum Teil fehlen einzelne.

Die röntgenographische Untersuchung des Systems  $\text{FeWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$  ist durch eine Reihe von Koinzidenzen erschwert. Die Hauptlinien (111) und (131)

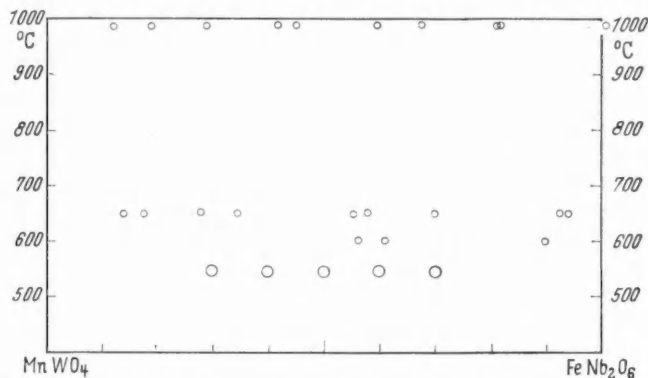


Abb. 9. Die Meßwerte der Mischkristalle im System  $\text{MnWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$ , große Kreise: makroskopische Messungen bei  $543^\circ\text{C}$

verschieben sich nur außerordentlich wenig<sup>4b</sup>. Daraus kann jedoch nicht auf Nichtmischbarkeit geschlossen werden. Das Sichtbarwerden auch schwächerer Interferenzen gestattet am Beginn des Auftretens von (131) bei Zunahme von  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  den Beginn der Mischungslücke festzulegen. Infolge der geringen Verschiebung der Interferenzen im Mischkristallgebiet und weiter instabiler Verschiebung in der Mischungslücke sind Messungen nicht durchführbar. Die Grenzmischkristalle sind so mit einem Fehler von  $\pm 5$  Mol-% behaftet. Die Aufnahme-fähigkeit des  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  geht sicher über einige Prozent nicht hinaus. Für die Auswertung erschwerend kommt noch die Linienverdopplung infolge Baufehlern hinzu. In Abb. 10 ist die Mischungsreihe bei  $1094^\circ\text{C}$  dargestellt. Ob die in Abb. 11 gezeichnete Entmischungskurve, insbesondere der Wechsel des Krümmungssinnes richtig ist, muß mit besseren apparativen Möglichkeiten nachgeprüft werden. Die Entmischungskurve scheint jedoch teilweise recht flach zu verlaufen. Bei  $688^\circ$  bilden sich in Salzschnmelzen keine Mischkristalle mehr.

Die Komponenten  $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  lassen sich nicht in Form eines reziproken Salzpaars darstellen. Bei Ausgang von gleicher Zahl

von Kationen und Anionen also  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Mn}_3\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12}$  ist die Bruttozusammensetzung bei der Substitution 50 Mol-% in den Systemen  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Mn}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Mn}_3\text{W}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Fe}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12}$  nicht gleich. Dies kommt auch in den Interferenzsystemen zum Ausdruck. Es lassen sich keine Mischungen beider Systeme finden, in denen sich die Interferenzsysteme (abgesehen von den Baufehlereffekten) zur Deckung bringen lassen.

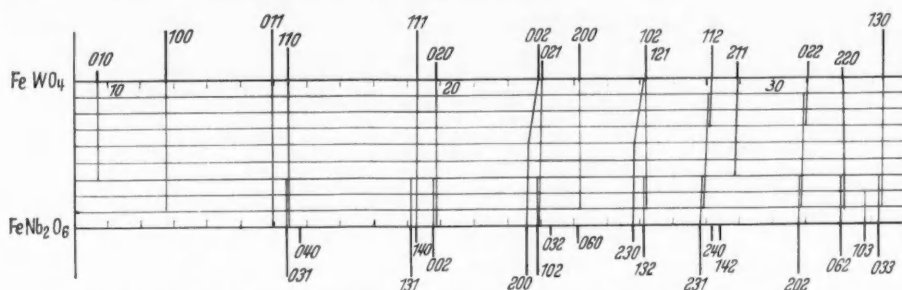


Abb. 10. Schema der Interferenzverschiebung im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  für  $\text{Fe } k\alpha(1 + 2)$

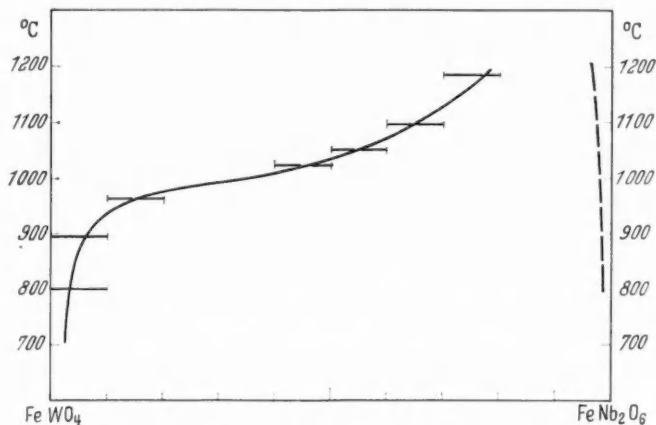


Abb. 11. Die Entmischungskurve im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$

#### F. Die Volumenänderungen im System $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$

Aus der kontinuierlichen Verschiebung der Interferenzen über die Grenz-mischkristalle hinweg folgt, daß in der Mischungslücke Mischkristalle instabiler Zusammensetzung koexistieren. Mit den Interferenzen (031), (200) und (102) (Columbitindizes) wurden die Gitterkonstanten und das Volumen der Elementarzelle für einige Mischungsreihen berechnet.

In dem Gang der Gitterkonstanten ist das Einsetzen der Mischungslücke nicht erkennbar (Abb. 12). Für  $896^{\circ}\text{C}$  ist der Gang der Gitterkonstanten auf der  $\text{FeWO}_4$ -Seite ein völlig anderer außerhalb der Fehlergrenze (die Fehler sind etwas kleiner als im System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$ ) als von  $1020^{\circ}\text{C}$  an aufwärts. Das Volumen der Zelle bleibt bei allen isothermen Reihen praktisch innerhalb der Fehlergrenze für die gleiche Mischung konstant. Die Volumen der innerhalb der Mischungslücke koexistierenden Mischkristalle unterscheiden sich wesentlich und zeigen auch bei der Mischungsreihe mit höchster Temperatur von  $1185^{\circ}\text{C}$  keine



Näherung. Es ist daher zu erwarten, daß sich die Mischungslücke erst beträchtlich über 1200° C schließt.

Das Volumen ist die einzige ohne weiteres röntgenographisch zugängliche Größe der Thermodynamik. Die hier dargelegten Verhältnisse sind ähnlich auch in noch anderen Systemen beobachtet. Sie sollen mit einer Heizkamera verfolgt

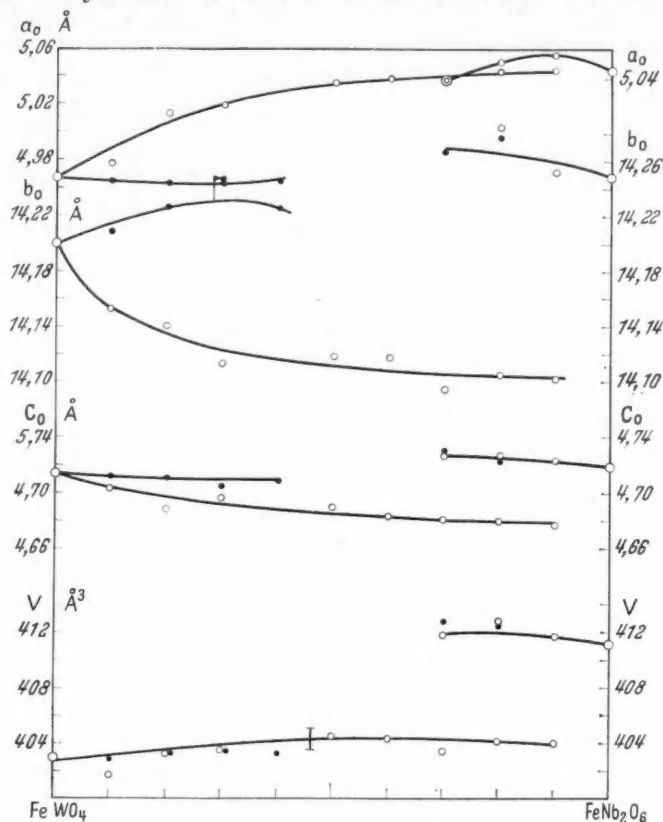


Abb. 12. Die Gitterkonstanten und das Volumen von Mischkristallen im System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . Punkte für 896° C, Kreise für 1083° C

werden, da es aus den Meßreihen zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher ist, ob der Vorgang des Abschreckens ohne Einfluß ist.

Es ist nun möglich, gemäß

$$\Delta \bar{V} = RT \left( x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial p} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial p} \right)$$

$$\Delta \bar{H} = -RT^2 \left( x_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right)$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial T} dT + \frac{\partial f}{\partial p} dp$$

$$dV = \frac{\partial V}{\partial a} da + \frac{\partial V}{\partial b} db + \frac{\partial V}{\partial c} dc = bc da + ac db + ab dc$$

— das letzte für den rhombischen Fall — die Volumenänderungen mit Änderungen der mittleren Aktivitätskoeffizienten der binären Mischungen in Zusammenhang zu bringen.

Aus allen bisher an Doppeloxyden bestimmten Entmischungskurven läßt sich entnehmen, daß es sich um stark reale, irreguläre Lösungen handelt, deren Aktivitätskoeffizienten durch Ansätze mit wenigstens drei, sicher aber mehr als drei Konstanten darstellbar sind. Diese können dann nicht mehr aus der Entmischungskurve entnommen werden.

Falls sich die Aktivitätskoeffizienten mit  $T$  ändern, im allgemeinen gehen diese mit steigendem  $T$  gegen 1, kann es bei gleichen Mischungen mit Änderung von  $T$  Gitterkonstantenänderungen geben, die unabhängig von der thermischen Ausdehnung sind. Es ist möglich, daß solche Zustände unterkühlbar sind wie hier die Änderung der Gitterkonstanten mit  $T$  und dann einfach röntgenographisch meßbar werden.

Aus der Messung des Volumens der Mischungen ist bei Annahme von Ionenbindung und Kenntnis der Madelungschen Zahl sowie deren Abhängigkeit von Änderungen der Gitterparameter die integrale Mischungswärme  $\Delta \bar{H}$  zugänglich. Es sollte also prinzipiell möglich sein, die mittleren Aktivitätskoeffizienten fester Mischungen auf diesem Wege zu ermitteln. Die stark asymmetrische Entmischungskurve des Systems  $\text{MnWO}_4\text{—FeNbO}_4$  und die nur schwach nach oben konvexe Volumenkurve (Abb. 2, 3) beleuchten die Schwierigkeiten.

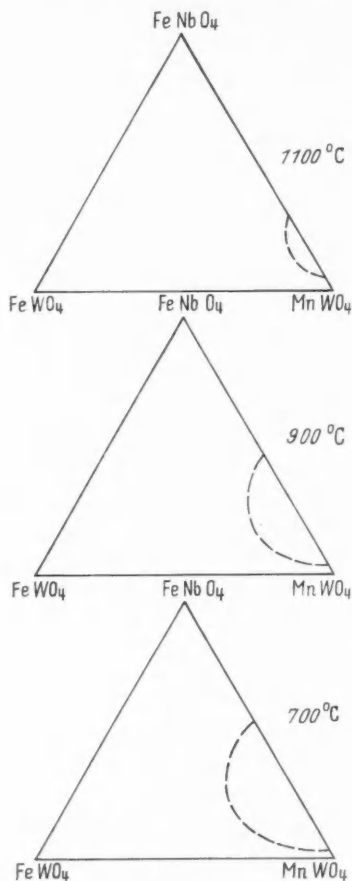


Abb. 13. Die mögliche Mischungslücke im ternären System

$\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4\text{—FeNbO}_4$  bei 1000, 900 und 700° C extrapoliert aus den binären Randsystemen. Die Grenzmischkristalle im binären System  $\text{MnWO}_4\text{—FeNbO}_4$  sind 1100° 5/29, 900° 4/47, 700° 3,5/54 Mol-%  $\text{FeNbO}_4$ .

#### G. Der Nb-Gehalt von Wolframit

Die Frage, in welcher Form der Nb- und der Ta-Gehalt im Wolframit eingebaut ist, kann letztlich erst beantwortet werden, wenn die Mischkristallkomponenten  $\text{FeTaO}_4$ ,  $(\text{Fe,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$  und  $\text{Y(Nb,Ta)O}_4$  hinzugezogen sind. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Nb-Gehalt wesentlich als Columbit zugemischt ist. Zwar ist noch nicht untersucht, wieviel  $\text{Fe}^{3+}$  im Wolframit steckt, aber über einige Mol-% wird der Anteil von  $\text{FeNbO}_4$  nicht hinausgehen (Abb. 13). Die möglichen Mischbarkeiten werden für  $\text{FeNbO}_4$  und für Columbit (besonders  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ) von der Natur nicht ausgenutzt. Die unbeschränkten Mischbarkeiten werden in allen Systemen nach unten praktisch nur durch Reaktionshemmungen

begrenzt, wenn keine Mischungslücke nachgewiesen ist. Die Frage, inwieweit solche Reaktionshemmungen in der Natur die Mischbarkeit begrenzen, sollte eingehender geprüft werden.

Die Temperatur des Beginnes der Reaktionshemmung in den Systemen  $\text{FeWO}_4\text{—MnNb}_2\text{O}_6$  mit 660° und  $\text{MnWO}_4\text{—FeNb}_2\text{O}_6$  mit 540° C stimmt größten-

ordnungsgemäß mit dem unteren Ende des Auftretens von Columbit in der Natur überein. Columbit bildet sich intramagmatisch und pegmatitisch und fehlt tiefer temperierten Paragenesen.

Bei 688° nimmt  $\text{FeWO}_4$  röntgenographisch nicht mehr meßbare Mengen an  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  auf, es könnten dann noch etwa 1–2 Mol-%  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  in  $\text{FeWO}_4$  löslich sein. Für Mn-arme Paragenesen ohne dreiwertiges Fe kann somit der Nb-Gehalt des Wolframites bereits in Pegmatiten durch diese echte Löslichkeitsgrenze beschränkt sein.

### Zusammenfassung

Bei der Nachprüfung der Niobatsysteme mit verbesserten Apparaturen wurde festgestellt, daß sich  $\text{MnNbO}_4$ ,  $\text{NiNbO}_4$  und  $\text{CoNbO}_4$ <sup>4b</sup> als  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  erwiesen. Stabilitätsabschätzungen ergaben, daß für  $\text{FeNbO}_4$  das Rutilgitter bis zum Schmelzpunkt gegen das Wolframitgitter, für  $\text{TiO}_2$  das Anatasgitter bis zum Schmelzpunkt gegen das Rutilgitter und für  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  wahrscheinlich das Rutilgitter gegen das Columbitgitter instabil sind.

Für  $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  ist unbeschränkte Mischbarkeit bis 650° C nachgewiesen. Im System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  entstehen bei Festkörperreaktionen und in Salzschnmelzen Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung. Die Festkörperreaktionen erreichen die Gleichgewichte im binären System  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  bis herab zu 800° C. Bei Darstellung in Salzschnmelzen verschieben sich die Zusammensetzungen der jeweils koexistierenden Mischkristalle gleichsinnig mit den Ausgangskonzentrationen. Diese Verschiebungen werden nur in den Systemen  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  und  $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNbO}_4$  beobachtet und zurückgeführt auf Unterschiede der Solvation der verschiedenwertigen Kationen Mn und Fe in den Salzschnmelzen, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der zeitbestimmende Teilvorgang ist.

Die Systeme  $\text{FeWO}_4$ — $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{MnWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  sind bis zum Einsetzen von Reaktionshemmungen in Salzschnmelzen bei 660 bzw. 550° C unbeschränkt heterotyp mischbar. Der Übergang des Wolframit- in das Columbitgitter ist durch statistischen Ersatz von  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{O}_{12}$  durch  $\text{Mn}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12}$  usw. nach einem Transformationsschema der Indizes möglich.

Mit sinkender Temperatur treten nicht nur in diesen sondern allgemein in allen untersuchten Systemen Reaktionshemmungen auf, die zum Aufhören der Mischkristallbildung durch Lösungen führen. Die zugehörigen Temperaturschwellen stimmen für  $\text{AB}_2\text{O}_6$ -Niobate mit dem unteren Ende der Bildung von Columbit in der Natur überein.

Das System  $\text{FeWO}_4$ — $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  hat eine Mischungslücke, die bei 1185° C noch nicht geschlossen ist. Die Untersuchung des Volumens verschiedener isothermer Mischungsreihen ergab systematische Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur bei konstantem Volumen, die in Zusammenhang gebracht wird mit Änderung der Aktivitätskoeffizienten gleicher Mischungen mit der Temperatur.

Der Nb-Gehalt von Wolframit kann durch Zumischung von  $\text{FeNbO}_4$ ,  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  entstehen, wobei die Aufnahme mit sinkender Temperatur durch Reaktionshemmungen begrenzt wird. Nur im Falle Mn-ärmer Wolframite kann der Nb-Gehalt durch die Löslichkeit von  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  in  $\text{FeWO}_4$  begrenzt werden.

### Literatur

- <sup>1</sup> BRANDT, K.: X-ray-studies on  $ABO_4$  compounds of rutile type and  $AB_2O_6$  compounds of columbite type. Ark. Kemi (Stockh.) A 17, Nr 15 (1944).
- <sup>2</sup> LEUTWEIN, F.: Die Wolframitgruppe. Freiburger Forschungsh. 8, 8—19 (1951).
- <sup>3</sup> SCHÄFER, KL.: Statistische Theorie der Materie, Bd. 2 (Manuskript).
- <sup>4a</sup> SCHRÖCKE, H.: Phasenumwandlungen höherer Ordnung in Mischphasen. Neues Jb. Mineral. Mh. 262—267 (1959).
- <sup>4b</sup> — Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe. Beitr. Mineral. u. Petr. 7, 166—206 (1960).
- <sup>4c</sup> — Beziehungen von Phasenumwandlungen höherer Ordnung zu zugeordneten Volumenänderungen. Neues Jb. Mineral. Mh. (z. Z. im Druck).

Dr. HELMUT SCHRÖCKE,  
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität  
Heidelberg, Hauptstr. 47—49

Aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen

## Über Zersetzungsprodukte von Olivin-Feldspatbasalten

Von

ERNST BOLTER

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1961)

### Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung . . . . .	111
II. Literatur . . . . .	111
III. Untersuchungsmethoden . . . . .	112
IV. Beschreibung der Basaltvorkommen und Probenentnahme . . . . .	113
1. Steinberg bei Meensen . . . . .	113
2. Hoher Hagen . . . . .	114
3. Backenberg . . . . .	114
4. Bramburg . . . . .	115
V. Untersuchungsergebnisse . . . . .	116
1. Zersatzerscheinungen an Kontakten zum Tertiär . . . . .	116
2. Zersatzgänge . . . . .	124
3. Randliche Zersetzung an Basaltblöcken des Backenbergs . . . . .	129
4. Ein Vorkommen von „Chloropal“ am Steinberg . . . . .	130
5. Anhang . . . . .	131
VI. Diskussion der Untersuchungsergebnisse . . . . .	133
1. Die Zersatzprodukte . . . . .	133
2. Diskussion der chemischen Analysen . . . . .	135
3. Die Bedingungen der Zersetzung . . . . .	137
Zusammenfassung . . . . .	139
Literatur . . . . .	139

### I. Einleitung

Es mangelt bisher an Angaben über den petrographischen und chemischen Ablauf der Basaltzersetzung vor allem im Anfangsstadium der Umwandlung. Es wurden deshalb die Zersetzungsprodukte von vier Olivin-Feldspatbasalten untersucht. Um eventuell Rückschlüsse auf die Natur der zersetzenden Lösungen ziehen zu können, wurde Wert auf eine möglichst vielseitige Probenentnahme gelegt. In den untersuchten Basaltvorkommen traten außer den Zersetzungszone am Kontakt zum Nebengestein gangartige Umwandlungszonen im Basalt und Zersetzungsringen an den Basaltblöcken auf.

### II. Literatur

Die Literatur über die Basaltzersetzung durch Thermalquellen und Gase bekannter Zusammensetzung wird in einer Arbeit von SIGVALDASON (1959) aufgeführt. Weitere Veröffentlichungen, in denen die Bedeutung der Entwässerungsbedingungen für die Neubildung der verschiedenen Tonminerale hervorgehoben wird, sind von HOSKING (1940) und ALLEN und SCHEID (1946).

Sehr umfangreich ist auch die Literatur über die Olivinzersetzung. Nach älteren Arbeiten von ROSS und SHANNON (1926) und PEACOCK und FULLER (1928) wird das Problem in einer Arbeit von WILSHIRE (1958) ausführlich behandelt.

Die stratigraphische Einteilung der vorkommenden tertiären Sedimente erfolgte nach MURAWSKI (1953).

Eine ältere Arbeit über die Zersetzungsprodukte des Basaltes der Bramburg stammt von GRUPE und STREME (1911).

### III. Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung der Proben wurden mikroskopische, röntgenographische, differentialthermoanalytische, chemische und elektronenmikroskopische Methoden angewandt.

Die mikroskopischen Untersuchungen wurden, außer der Bestimmung der Brechungsindizes an Pulverpräparaten, vor allem an Dünnschliffen durchgeführt. Stark tonmineralhaltige Proben wurden vor dem Schleifen nach einem Verfahren von HAGERMANN und NYSTROEM (NORDMEYER 1959) mit Methacrylsäuremethylester imprägniert. Dadurch wird verhindert, daß die Proben bei der Bearbeitung zerfallen oder die Tonminerale die Schlifffläche verschmieren.

Die Erzminerale wurden bei einem Teil der Proben in Anschliffen unter dem Auflichtmikroskop untersucht.

Die zersetzten Proben wurden drei Tage in 0,01 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  geschüttelt. Danach wurde durch Schlämmen in Atterbergzylindern eine für die Untersuchung ausreichende Menge der Tonsubstanz abgetrennt.

Die röntgenographische Untersuchung der Tonminerale wurde mit einem Zählrohrgoniometer an Präparaten mit Textur nach der Basis durchgeführt. Um die Quellfähigkeit der Tonminerale zu bestimmen, wurden die Präparate drei Tage mit Äthylenglykol gesättigt. Die thermische Stabilität der Minerale wurde durch Erhitzen bis  $570^\circ\text{C}$  untersucht. Außerdem wurden Ionenaustauschversuche mit NaCl und KCl gemacht. Die (060) Reflexe der Tonminerale wurden mit einer Guinierkamera bestimmt.

Von einem Teil der Tonfraktionen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, um Korngröße und Kristallform der neugebildeten Tonminerale zu beobachten.

Element	Methode	Bemerkung
$\text{SiO}_2$	SHAPIRO und BRANNOCK (1956)	Ohne Abzug von Titan
$\text{Al}_2\text{O}_3$	SHAPIRO und BRANNOCK (1956)	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	SHAPIRO und BRANNOCK (1956)	Ohne Li als inneren Standard
$\text{P}_2\text{O}_5$	SHAPIRO und BRANNOCK (1956)	
$\text{K}_2\text{O}$	SHAPIRO und BRANNOCK (1956)	
$\text{Na}_2\text{O}$	SHAPIRO und BRANNOCK (1956)	
$\text{TiO}_2$	Fluoreszenzspektrograph	
$\text{MnO}$	Fluoreszenzspektrograph	Innerer Standard La
$\text{SrO}$	Fluoreszenzspektrograph	Innerer Standard $\text{As}_2\text{O}_3$
$\text{MgO}$	Komplexometrische Titration nach SCHWARZENBACH (1957)	Innerer Standard Mo
$\text{CaO}$		Automatische Titration
$\text{FeO}$	Klassisch	
$\text{H}_2\text{O}^+$	Penfield	

Die Bestimmung der chemischen Elemente erfolgte meist nach Schnellmethoden. Die einzelnen Methoden sind obenstehend aufgeführt.



#### IV. Beschreibung der Basaltvorkommen und Probenentnahme

Die vorliegende Untersuchung wurde an den Olivin-Feldspatbasalten des Steinberges bei Meensen, des Hohen Hagen bei Dransfeld, des Backenberges bei Güntersen und der Bramburg bei Adelebsen durchgeführt.

Diese vier Basalte gehören zu einer Gruppe von Olivin-Feldspatbasalten, die den westlichen Bruchrand des Leinetalgrabens begleiten. Nach MURAWSKI (1953) sind sie wahrscheinlich nahe der Grenze Miozän/Pliozän aufgedrungen. Sie werden von Sedimenten des Miozän und teilweise des Oberoligozän unterlagert.

Die Probenentnahme erfolgte immer in Steinbrüchen, da nur hier gute und übersichtliche Aufschlußmöglichkeiten vorhanden waren. Dabei wurde auf Hinweise geachtet, ob die zersetzenden Lösungen von unten gekommen sind oder ob es sich um eine Zersetzung des Gesteins durch deszendente Lösungen handelt.

##### 1. Steinberg bei Meensen

Als mittlerer Mineralbestand des frischen Basaltes des Steinberges bei Meensen wurde von HUFFMANN (1954) angegeben: 41 Vol.-% Plagioklas, 14 Vol.-% Olivin, 34 Vol.-% Pyroxen, 7 Vol.-%

Magnetit, 4 Vol.-% Akzessorien (Biotit, Glas, Apatit, Ilmenit). Die Abb. 1 zeigt den Basalt des Steinberges und die einzelnen Sohlen des Steinbruchs.

Am westlichen Rand der 2. (untersten) Sohle wurde beim Abbau zeitweilig der Kontakt zu den lockeren Miozänsanden freigelegt. Der Basaltkontakt zum Sand fällt hier nach Osten ein. Aus diesem Kontakt wurden zersetzte Basaltproben untersucht (Abb. 1, 1).

Die Basaltsäulen sind in dieser Sohle fast alle mit grünem Nontronit überzogen. Das Gestein wird durch mehrere 5–10 cm mächtige, fast senkrecht verlaufende gangartige Zonen aus zersetztem Basalt durchsetzt. Solche „Gänge“ durchziehen in allen hier untersuchten Basalten das frische Gestein. Es handelt sich wahrscheinlich um ehemalige, tektonisch oder bei der Abkühlung entstandene Risse im Basalt, von denen aus der frische Basalt durch eindringende Lösungen zu gangartigen Zersatzzonen umgewandelt wurde. Im folgenden werden diese Zonen als Zersatzgänge bezeichnet. Einer dieser Zersatzgänge, der 15 m östlich von dem beschriebenen Kontakt den frischen Basalt durchzog, wurde ebenfalls untersucht (Abb. 1, 2).

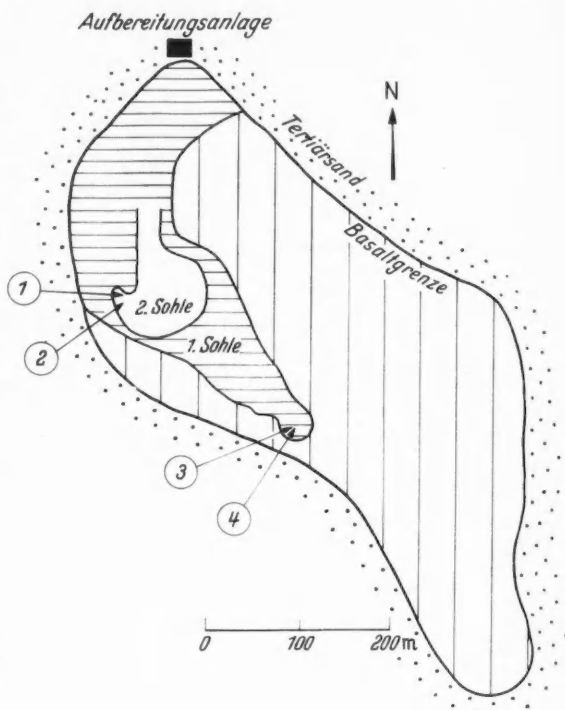


Abb. 1. Olivin-Feldspat-Basalt Steinberg bei Meensen

Weiteres Untersuchungsmaterial stammt aus dem südlichsten Teil der 1. Sohle. Der Basalt liegt hier als flache Decke über dem Tertiär. Nach Bohrungen ist der noch nicht abgebaute Basalt unter der 1. Sohle hier höchstens 3 m mächtig. An einer Stelle wurde beim Abbau bereits eine Ausbuchtung der Miozänsedimente in den Basalt angeschnitten. Auch aus diesem Kontakt an der Unterseite der Basaltdecke wurden Proben untersucht (Abb. 1, 3).

5—15 m nördlich von diesem Kontakt treten mehrere, zum Teil Miozänsand führende Spalten im Basalt auf, in denen  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen, darunter sog. Chloropal, zu finden sind. Mehrere dieser Proben wurden analysiert (Abb. 1, 4).

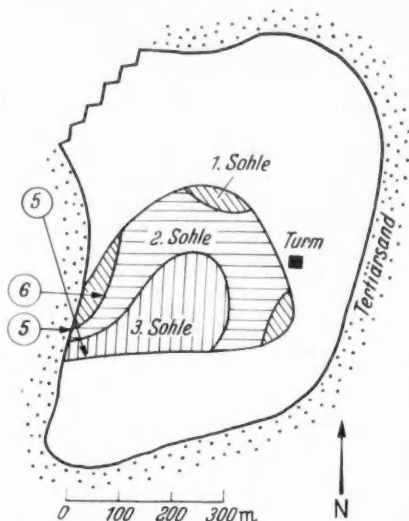


Abb. 2. Olivin-Feldspat-Basalt Hoher Hagen bei Dransfeld (Südteil, mit Steinbruch)

Außerdem ist die im Westen beim Abbau stehengelassene Basaltwand mit zahlreichen, bis 40 cm mächtigen und ungefähr senkrechten Zersatzgängen durchzogen. Die Basaltwand verläuft hier in 10—20 m Entfernung parallel zum Tertiärsand. Es wurden Proben aus mehreren Zersatzgängen untersucht, die 30—50 m von dem Kontakt am Eingang entfernt waren (Abb. 2, 6).

### 3. Backenberg

Der Basalt des Backenberges bei Güntersen wurde ebenfalls von WEDEPOHL (1954) untersucht. Für den hier untersuchten Teil des Basaltkomplexes entsprechen die Proben 4 und 5 von WEDEPOHL am besten dem Mittel des Mineralbestandes. Der Basalt besteht hier aus: 50 Vol.-% Plagioklas (30 Vol.-% Andesin, 70 Vol.-% Oligoklas), 5 Vol.-% K-Analbit (früher Anorthoklas genannt), 22 Vol.-% Pyroxen (Diopsid), 14 Vol.-% Olivin, 5 Vol.-% Erz (Picotit, Titanomagnetit, Ilmenit), 3 Vol.-% Zeolith, 1 Vol.-% Glas + Apatit + Biotit.

Der Basalt des Backenberges ist stellenweise stark zersetzt. Darauf deuten auch die großen Abraumhalden hin.

Die untersuchten Proben stammen aus der 1. (unteren) Sohle des Steinbruchs. Unter dieser Sohle ist nach Bohrungen der Steinbruchfirma noch 10—15 m

### 2. Hoher Hagen

Der Basalt des Hohen Hagen bei Dransfeld wurde von WEDEPOHL (1950) petrographisch und chemisch untersucht. Für die vorliegende Untersuchung wurde der von ihm gefundene Mineralbestand von 41 Vol.-% Feldspat (15 Mol.-% Kalifeldspat, 45 Mol.-% Albit- und 40 Mol.-% Anorthitkomponente), 33 Vol.-% Pyroxen (Diopsid), 17 Vol.-% Olivin, 8 Vol.-% Erz (Magnetit, Ilmenit) und 1 Vol.-% Apatit + Biotit als der des frischen Gesteins angenommen.

An der Westseite des Steinbruches ist der Basaltkontakt zu dem lockeren Oberoligozänsand in der Einfahrt zu der 2. und 3. (= untersten) Sohle in einer Höhe von etwa 17 m aufgeschlossen. Es wurden Proben aus zwei verschiedenen Höhenlagen des Basaltes untersucht (Abb. 2, 5).

Basalt vorhanden, dann folgen tertiäre Sedimente. Der bereits abgebaute Basalt hatte eine Mächtigkeit von 40–50 m.

In der östlichen Einfahrt zum Bruch ist der Kontakt zum liegenden Tuff und dem Oberoligozänsand angeschnitten. Aus diesem Kontakt wurden Proben untersucht (Abb. 3, 7).

Weiteres Untersuchungsmaterial stammt aus Zersatzgängen, die die südliche Abbauwand der Sohle durchzogen (Abb. 3, 8). Die N-S verlaufenden senkrechten Gänge hatten eine Mächtigkeit bis 1,5 m, die nach oben zu abnahm. Sie keilten noch ehe die Untersuchung abgeschlossen war, durch den fortschreitenden Abbau nach Süden zu aus.

Zwischen diesen Gängen waren an den Basaltblöcken ungefähr 1 cm starke helle Zersatzrinden ausgebildet, welche ebenfalls untersucht wurden (Abbildung 3, 9). Diese Zone mit den randlich zersetzten Basaltblöcken verschwand beim Abbau mit dem Auskeilen der Gänge.

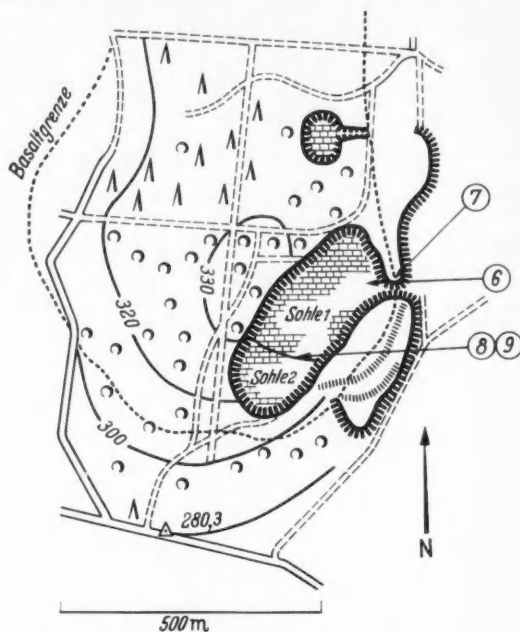


Abb. 3. Südöstlicher Basaltsteinbruch Backenberg bei Güntersen. (Nach MEITZNER 1961)

#### 4. Bramburg

Die von HUFFMANN (1954) untersuchten Proben des Olivin-Feldspatbasaltes der Bramburg bei Adelebsen hatten folgenden Mineralbestand (in Vol.-%): 55% Plagioklas, 8% Olivin, 23% Pyroxen, 8% Magnetit, 6% Apatit, Ilmenit, Glas und Biotit.

Die untersuchten Proben stammen aus der 1. (obersten) Sohle des Steinbruchs „Untere Bramburg“. Die Abb. 4 zeigt einen O-W-Schnitt durch diese Sohle.

Am östlichen Rand der Sohle sind die Basaltblöcke in einer 30 m breiten und mindestens 5 m tiefen Zone mehr oder weniger stark schalig zersetzt (Abb. 4, 10). Aus dieser Zersatzzone wurden Proben aus 2 und 5 m Tiefe untersucht. Über dieser Zersatzzone ist eine etwa 50 cm mächtige Bodenschicht ausgebildet, die mit Laubwald bewachsen ist.

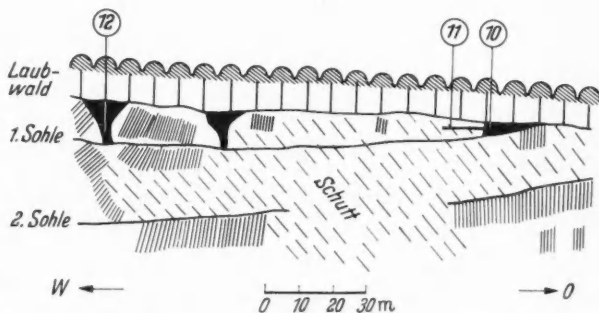


Abb. 4. O-W-Schnitt durch die 1. Sohle des Basaltsteinbruchs „Untere Bramburg“

Von dieser Zone aus führt in 5 m Tiefe ein 20 cm mächtiger horizontaler Zersatzgang in den frischen Basalt, welcher 20 m weit zu verfolgen ist. Es wurden Proben in 20 m Entfernung von der Zersatzzone entnommen (Abb. 4, 11).

150 m westlich dieser Zone treten in der Abbauwand zwei sich nach oben trichterförmig öffnende<sup>1</sup> Zersatzgänge auf. Es handelt sich anscheinend um Spalten, die von der Oberfläche her erweitert worden sind. Der untersuchte Gang (Abb. 4, 12) hat unten auf der Sohle, wo die Proben entnommen wurden, eine Breite von 40 cm. Direkt an der Basaltoberfläche beträgt die Breite etwa 7 m.

## V. Untersuchungsergebnisse

### 1. Zersetzerscheinungen an Kontakten zum Tertiär

a) **Hoher Hagen.** Die Abb. 5 zeigt einen Schnitt durch den Basaltkontakt zum Tertiärsand am Hohen Hagen (Abb. 2, 5). Der Kontakt verläuft zwischen

der 3. und 2. Sohle senkrecht. Ungefähr 7 m über der 2. Sohle biegt der Basaltkontakt in die Horizontale über den Tertiärsand um.

Auf den letzten 80–100 cm am Kontakt ist der Basalt in Platten abgesondert. Die 2–5 cm dicken Platten machen zwar einen graublau zersetzten Eindruck, sind aber noch verhältnismäßig fest und lassen sich nur schwer zerbrechen.

Darüber folgen Basaltsäulen, die auf den Platten senkrecht stehen. Die Säulen haben auch in Kontaktnähe noch ungefähr den von WEDEPOHL (1950) angegebenen Mineralbestand.

Die Basaltplatten am Kontakt hingegen haben einen Mineralbestand, der von dem beschriebenen stark abweicht. Sie bestehen aus einer Grundmasse von kleinen Feldspatleisten und feinkörnigem Erz, in der große Pseudomorphosen nach Olivin liegen. Pyroxene fehlen. Dagegen ist der Anteil an stark pleochroitischen und hoch doppelbrechenden Biotiten auffallend hoch (geschätzt etwa 4 Vol.-%). Die

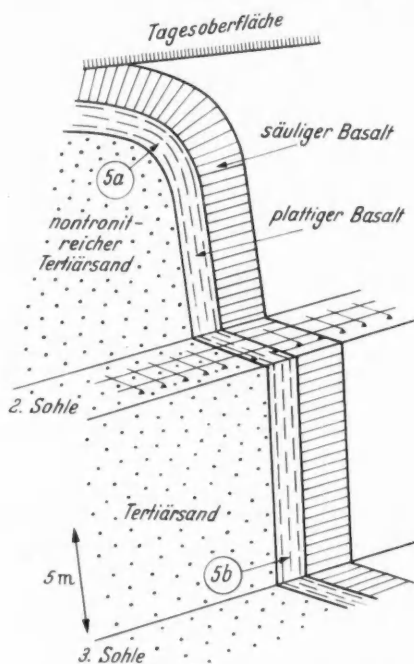


Abb. 5. O-W-Schnitt durch den Kontakt Basalt/Tertiärsand. Hoher Hagen, Westliche Einfahrt zum Steinbruch (s. Abb. 2, 5)

Größe der Biotite schwankt zwischen  $2-30\mu$ ,  $n_z$  liegt zwischen  $n = 1,635-1,640$ .

Dieser Mineralbestand deutet darauf hin, daß der plattige Basalt am Kontakt einer späteren,  $H_2O$ -reicheren und wahrscheinlich  $Mg$ -ärmeren Phase der Basaltausscheidung angehört als die Basaltsäulen.

<sup>1</sup> GRUPE und STREMMER (1911) schlossen aus der Form der von ihnen untersuchten Zersatzzonen, daß die zersetzenden Lösungen postvulkanischer Natur ( $CO_2$ -haltige Quellen) waren. Erst durch den im Laufe der Zeit tiefergehenden Abbau des Basaltvorkommens zeigte es sich, daß sich die Zersatzzonen, entgegen der Ansicht von GRUPE und STREMMER, nach oben zu erweitern.

Es wurden Proben aus einer Höhe von 7 m über der 2. Sohle (Abb. 5, 5a) und aus dem Niveau der 3. Sohle (Abb. 5, 5b) untersucht.

In Dünnschliffen von Proben, die etwa 2 m vom Kontakt entfernt entnommen wurden, erkennt man nur gelegentlich in Rissen und am Rand von Olivinen gelblich-bräunliche bis braunrote Zersatzprodukte. In der Nähe solcher teilweise zersetzter Olivine sind häufig Zwickel zwischen Feldspatleisten zu beobachten, die zu grünlichen Aggregaten zersetzt sind und Apatiteinschlüsse haben. Es handelt sich wahrscheinlich um zersetztes Glas.

In den Säulen 1 m vom Kontakt entfernt sind die Olivine völlig zu grünlich-gelblichen oder bräunlichen Aggregaten zersetzt. In mehreren, mit dem bloßen Auge als rötliche Gängchen erkennbaren Zonen sind die Pseudomorphosen nach Olivin leuchtend dunkelrot bis fast opak. Eine große Zahl dieser Pseudomorphosen ist durch ein Netz von dunklen, meist parallelen Eisenoxydgängchen verbunden. In den Rissen von Feldspäten sind häufig gelblich-grünliche Mineralneubildungen zu erkennen. Kleine Pyroxene sind noch vorhanden, sie haben jedoch ihre idiomorphen Umrisse verloren.

In den Basaltplatten am Kontakt bestehen die Pseudomorphosen nach Olivin aus schwach bräunlichen Aggregaten. Mit zunehmender Nähe zum Kontakt werden sie immer farbloser.

Die kleinen Feldspatleisten werden in Kontaktnähe so stark durch feinkörniges Erz und teilweise durch Eisenoxyde verdeckt, daß im Dünnschliff keine Zersatzerscheinungen zu beobachten sind. In Pulverpräparaten erscheint jedoch auch direkt am Kontakt ein großer Anteil der Feldspäte wenig angegriffen oder frisch.

Die zersetzten Platten aus den zwei verschiedenen Bruchniveaus unterscheiden sich direkt am Kontakt etwas. Über der 2. Sohle hat sich auf den letzten 10 cm feinverteilter Goethit ausgeschieden, wodurch die Platten rötlich erscheinen. Die Goethitausscheidung wird auf den letzten 5–10 mm so stark, daß das zersetzte Gestein zu einer sehr harten Kruste verfestigt wird, die den Übergang zum Tertiärsand bildet. Außerdem sind die Platten in dieser Höhe mit einer dünnen Schicht von grünem Nontronit überzogen.

In dem tieferen Niveau fehlt diese Nontronitbildung völlig. Auch eine wahrnehmbare Goethitausscheidung in dem zersetzten Gestein ist nicht vorhanden. Das Gestein läßt sich auf den letzten 5 cm leicht mit den Fingern zerdrücken. Den Übergang zum Tertiärsand bildet hier eine 2–4 mm dicke, weiche, braune Tonschicht, die vorwiegend aus Kaolinit besteht.

In den am stärksten zersetzten Basaltproben besteht die Tonfraktion nach den Röntgenaufnahmen fast nur aus einem Kaolinmineral (ungef. 90%). Außerdem ist ein sehr geringer Anteil eines Montmorinminerals mit einem (060) Reflex von  $d = 1,516\text{--}1,530\text{ \AA}$  zu finden. In Proben von beiden untersuchten Höhen des Kontakts sind noch röntgenographisch Apatit und Biotit nachzuweisen. Der (002) Reflex des Biotits bei  $d = 10,1\text{ \AA}$  ist scharf und zeigt keinerlei Hinweise auf einen beginnenden Abbau des Biotits.

Nach der Einteilung der Kaolinminerale von BRINDLEY und ROBINSON (1946) entspricht das gefundene Kaolinmineral röntgenographisch am ehesten einem nichtquellenden Metahalloysit mit etwas Fireclay-Komponente. Der DTA-Reflex ist stark asymmetrisch und liegt bei  $560^\circ\text{C}$ . Der Brechungsindex der Aggregate liegt zwischen  $n = 1,560\text{--}1,567$ , mit einem Maximum bei  $n = 1,566$ .



Nach den elektronenmikroskopischen Aufnahmen hat ein großer Teil der Minerale die Form von kurzen Leisten. Hexagonale Umrisse wurden in keinem Fall gefunden. Die Länge der einzelnen Leisten beträgt 0,2–0,5  $\mu$ . Man hat hier natürlich alle Übergänge von fast röntgenamorphem zu mäßig gut kristallisiertem Kaolinit. Die Bezeichnung „Fireclaymineral“ z. B. verlangt aber einen gewissen Ordnungs- bzw. Unordnungsgrad. In den weiteren Ausführungen wird deshalb immer der Ausdruck „Kaolinmineral“ benutzt, und es werden darunter schlecht-kristallisierte Kaolinminerale aus der Reihe Metahalloysit bis Kaolinit verstanden.

Von einer stark zersetzten Probe aus dem Kontakt über der 2. Sohle wurde eine chemische Analyse (Nr. 5a) angefertigt (Tabelle 1). Die Analyse Nr. 6 entspricht einem fast frischen Basalt aus etwa 15 m Entfernung vom Kontakt. Die

Tabelle 1. *Chemische Analysen. Kontakt zum Tertiär Hoher Hagen (s. Abb. 5, 5a)*

	Nr.			Nr.			Nr.	
	6	5a		6	5a		6	5a
SiO <sub>2</sub>	50,7	50,1	MgO	10,1	12	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	n. b.	n. b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	20,4	CaO	5,3	1,5	SrO	0,11	0,04
TiO <sub>2</sub>	2,4	4,6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,49	0,78	MnO	0,11	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	5,7	K <sub>2</sub> O	2,25	2,55			
FeO	4,2	0,6	Na <sub>2</sub> O	3,73	3,40		98,8	90,9

Beschreibung der analysierten Proben: Nr. 6. Fast frischer Basalt aus etwa 15 m Entfernung vom Kontakt. Nur Olivine am Rand und an Rissen zu Nontronit zersetzt. Nr. 5a. Zersetzter Basalt 1–4 cm vom Kontakt entfernt. Olivine zu kaolinmineralhaltigen Pseudomorphosen umgewandelt. Feldspäte teilweise zersetzt. Biotit (~4%) und Apatit noch frisch. Primär keine Pyroxene vorhanden. Mineralneubildungen: 90% Kaolinminerale, 10% Montmorinminerale und Goethit.

beiden Analysen lassen sich infolge des ursprünglich im frischen Gestein verschiedenen Mineralbestandes nicht ohne weiteres vergleichen. Trotzdem kann man bei Nr. 5a aus den hohen TiO<sub>2</sub>- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalten und den niedrigen Werten der Erdalkalien, des Eisens, des SrO und des MnO eine starke Auslaugung des Gesteins erkennen.

*Die tertiären Sande vor dem Kontakt.* Die oligozänen Sande vor dem Kontakt sind auf den unteren 5–7 m nur wenig rötlich gefärbt. Dann setzt nach oben zu eine starke Braunrotfärbung des Sandes durch Goethit ein. Außerdem verlaufen zahlreiche, 5 cm mächtige, durch Goethit gefärbte Sandschichten horizontal vom Kontakt weg und keilen zum Teil erst nach 20 m aus. Dazwischen treten grüne nontronithaltige Sandschichten auf, die nach 10 m auskeilen. Über der 2. Sohle ist ein großer Teil des Sandes durch Nontronit grün gefärbt. Verfestigungen des Sandes durch Goethit sind hier ebenfalls besonders zahlreich.

Die starke Goethit- und Nontronitbildung im Sand bestätigt augenfällig die auch chemisch gefundene starke Auslaugung und den Abtransport der gelösten Ionen.

*Olivinzersetzung.* Da der Hohe Hagen reich an großen Olivineinschlüssen ist, war es möglich, die beschriebenen Umwandlungsprodukte des Olivins durch Röntgenanalysen und DTA näher zu untersuchen.

Das erste Umwandlungsprodukt, häufig noch mit unzersetzten Olivinen vermischt, ist ein grünes, bröckeliges und feinkörniges Mineral mit hoher Doppel-



brechung und einem durchschnittlichen Brechungsindex von  $n = 1,570$ . Röntgenaufnahmen zeigen einen starken Basisreflex bei  $d = 15,3 \text{ \AA}$ , der sich nach Behandlung mit Glykol auf  $d = 17,1 \text{ \AA}$  ausdehnt. Außer einem schwachen und breiten (002) Reflex bei  $d \sim 7,6 \text{ \AA}$  treten keine weiteren Basisreflexe auf. Der (060) Reflex ändert sich bei den verschiedenen untersuchten Einschlüssen von  $d = 1,513$  bis  $1,518 \text{ \AA}$ . Die zugehörige DTA-Kurve ist in Abb. 7, Nr. 1, abgebildet. Der kleine endotherme Ausschlag bei  $515^\circ \text{ C}$  dürfte von Verunreinigungen durch Kaolinminerale aus dem zersetzten Basalt herrühren. Es handelt sich bei diesem Mineral um Nontronit.

Der grüne Nontronit geht über in hellbraune Aggregate, die unter dem Stereomikroskop eine vorzügliche Spaltbarkeit in einer Richtung aufweisen und bei leichtem Druck in kleine Teile zerspringen. Der Brechungsindex schwankt stark zwischen  $n = 1,68$ — $1,74$ . Auf Röntgenaufnahmen treten neben dem Basisreflex des Nontronits noch die stärkeren Linien von Goethit auf. Dieser zeigt sich auch als schwacher Ausschlag in der DTA-Kurve (Abb. 7, Nr. 2). Es handelt sich um ein Gemenge von Nontronit und Goethit.

Neben dem hellbraunen findet man weniger häufig ein stark rotbraunes Zersetzungsprodukt des Olivins, das sehr hart erscheint. Der Brechungsindex ist  $n > 1,74$ ,  $n < 1,84$ . Es handelt sich um das in der Literatur als Iddingsit beschriebene Mineral. Röntgenaufnahmen mit einer Debye-Scherrer-Kamera und dem Röntgengoniometer zeigen nur die Linien eines ziemlich gutkristallisierten Goethits ohne einen Tonmineralreflex. Bei der DTA (S. 132) Abb. 7, Nr. 3) treten neben dem starken Goethitausschlag bei  $280^\circ \text{ C}$  noch zwei schwache exotherme Reflexe bei  $630^\circ$  und  $655^\circ \text{ C}$  auf, die nicht gedeutet werden konnten.

In der am stärksten zersetzten und ausgelaugten Zone höchstens 10 cm vom Kontakt entfernt sind gelegentlich weißgrünliche Einschlüsse zu finden, die optisch mit den in den Dünnschliffen gefundenen fast farblosen Pseudomorphosen nach Olivin übereinstimmen. Die Einschlüsse sind erdig, die Doppelbrechung ist sehr gering. Der mittlere Brechungsindex ist  $n = 1,555$ . Die DTA (Abb. 7, Nr. 4) zeigt einen starken, etwas asymmetrischen endothermen Reflex bei  $525^\circ \text{ C}$  und einen sehr breiten, schwachen exothermen Ausschlag bei  $900^\circ \text{ C}$ . Nach den Röntgenaufnahmen handelt es sich weit überwiegend um ein metahalloysitähnliches Kaolinmineral. Der (020) Reflex ( $d = 4,45 \text{ \AA}$ ) ist zweimal so stark wie der (001) Reflex ( $d = 7,2$ — $8,0 \text{ \AA}$ ) und bildet ein breites Band zu dem schwächeren und breiten (002) Reflex hin. Beim Erhitzen auf  $580^\circ \text{ C}$  verschwinden die Kaolinmineralreflexe. Es bildet sich aber ein schwacher, breiter Reflex bei  $d = 9,8 \text{ \AA}$ , außerdem ist noch ein schwacher Reflex bei  $d = 4,52 \text{ \AA}$  zu erkennen. Neben dem starken (060) Reflex des Kaolinminerals tritt noch ein schwacher Reflex bei  $d = 1,510 \text{ \AA}$  auf. Das läßt darauf schließen, daß noch Reste des oben beschriebenen Nontronits vorhanden sind. Ein Hinweis auf Chloritbildung wurde nicht gefunden.

**b) Basaltkontakt zum Tertiär am Backenberg.** Die Abb. 6 zeigt einen Schnitt durch den Kontakt in der östlichen Einfahrt zur 1. Sohle des großen südöstlichen Bruches des Backenberges (s. Abb. 3, 7).

Der Basaltkontakt fällt im tieferen Niveau mit ungefähr  $45^\circ$  nach Westen ein. In 7 m Höhe biegt er in die Horizontale ein.

Direkt am Kontakt wird der Basalt durch eine 1—2 m mächtige, mit Tertiär-sand vermischte Tuffschicht unterlagert, die ihrerseits vom Tertiärsand durch eine 10—15 cm mächtige Kaolinitischicht getrennt wird. Der lockere Sand hat nach MURAWSKI (1953) ein oberoligozänes Alter. Er ist auch in Kontaktnähe nur schwach durch Eisenoxyde gefärbt.

Die Zersetzung des Basaltes ist an diesem Kontakt weiträumiger als am Hohen Hagen. Noch in 3 m Entfernung vom Kontakt sind die Basaltblöcke schalig zersetzt mit einem fast frischen Kern. Direkt am Kontakt ist das Gestein zu einem weichen, schmierigen Brei zerfallen.

Da der Basalt des Backenbergs grobkörniger ist als der des Hohen Hagen, war es möglich, die Zersetzerscheinungen optisch besser zu verfolgen. Man beobachtet

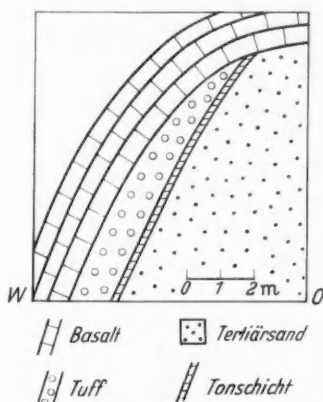


Abb. 6. O-W-Schnitt durch den Kontakt Basalt/Tertiärsand, Backenberg, südöstlicher Bruch, östliche Einfahrt (s. Abb. 3, 7)

im Dünnschliff zuerst die Bildung von grünem bis gelbgrünem Nontronit in den Rissen und am Rande der Olivine. In den Rissen ist der Nontronit einigermaßen parallelfaserig angeordnet und zeigt bei gekreuzten Nicols regelmäßige Auslöschung. Meist ist Pleochroismus von gelblichgrün zu dunkelgrün zu beobachten.  $n_z$  schwingt in der Faserachse. Die Doppelbrechung ist höher als 0,015.

An einer scharfen Grenze zu den äußeren, stark zersetzten Partien der Basaltblöcke hin wird der Nontronit gelb bis braun. Gleichzeitig werden die Olivine auch an anderen Stellen zu dunkelbraunem Goethit zersetzt. Diese Zersetzung der Olivine zu Goethit braucht anscheinend nicht über die Bildung von grünem Nontronit zu gehen. Manchmal ist ein Olivin teilweise schon zu dunkelbraunem Goethit zersetzt, während der Nontronit in den Rissen noch grünlichgelb ist. Von den braunzersetzten Anteilen aus

schieben sich nicht selten dünne dunkelbraune Goethitnadeln parallel in den noch frischen Olivin. Die Farbe der Goethitpseudomorphosen nach Olivin kann von braun bis leuchtend braunrot gehen. Doppelbrechung ist meist wenigstens stellenweise zu erkennen. Der Brechungsindex schwankt, ähnlich wie bei den Proben vom Hohen Hagen, zwischen  $n = 1,68$ — $1,82$ . Er liegt anscheinend immer um so höher, je stärker rot die Farbe ist.

In sehr stark zersetzten Proben wird der Goethit in den Pseudomorphosen allmählich durch Aggregate von feinkörnigen zartgrünen Mineralen ersetzt, deren Doppelbrechung größer als 0,015 ist. Der mittlere Brechungsindex liegt zwischen  $n = 1,55$ — $1,57$ . Eine Debye-Scherrer-Aufnahme von Pseudomorphosen nach Olivin, in denen der Goethit schon teilweise durch diese grünen Minerale ersetzt ist, zeigt neben den Linien des Goethit noch starke, verhältnismäßig breite Linien bei  $d = 4,60 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,65$ — $2,55 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,47 \text{ \AA}$  und  $d = 1,528 \text{ \AA}$ . Die Annahme, daß es sich bei diesen grünen Mineralen um ein saponitähnliches Montmorin-mineral handelt, wird später an geeigneteren Proben der Bramburg bestätigt.

Bei Beginn der Goethitbildung in den Olivinen wird auch das Glas in den Proben zu Aggregaten von gelblichbräunlichen, hoch doppelbrechenden Mineralen zersetzt.

Auch ein Teil der Plagioklase beginnt in diesem Stadium die ersten Zersetzungserscheinungen zu zeigen. In Rissen und an Kanten bilden sich wie im Glas gelbliche bis bräunliche hoch doppelbrechende Minerale mit einem durchschnittlichen Brechungsindex von  $n = 1,590-1,595$ . Die Zersetzung der Feldspäte hängt immer vom Zustand der nächsten Olivine ab. Je stärker braun diese zersetzt sind, desto stärker und dunkler braun sind auch die Zersetzungserscheinungen an den benachbarten Feldspäten. Bei stärkerem Zersatz wird ein Teil der Feldspäte völlig zu diesen bräunlichen Mineralen umgewandelt. Die Plagioklase mit dem höchsten An-Gehalt werden am schnellsten angegriffen, am widerstandsfähigsten sind die K-Analbite (früher Anorthoklase genannt).

Erst wenn ein Teil der Feldspäte schon stark zersetzt ist, beginnen die Pyroxene Zersetzungserscheinungen zu zeigen. Sie verlieren im Dünnschliff ihre idiomorphe Gestalt und die Doppelbrechung. Es wird jedoch keine Neubildung von Mineralen beobachtet. Vor allem im Streupräparat erkennt man vielmehr, daß die Pyroxene Lösungserscheinungen bilden, die an den Enden gezackt sind. Völlig weggelöst werden die Pyroxene erst, wenn der Goethit in den Olivinseudomorphosen vollkommen durch das saponitähnliche Mineral ersetzt wird.

Die Apatite, die überwiegend als sehr lange, dünne Nadeln in den Feldspäten liegen, bleiben auch in den am stärksten zersetzten Proben dieses Kontaktes erhalten.

Die Biotite erscheinen in den stark zersetzten Proben als bräunliche, isotrope Blättchen mit einer Brechungszahl von  $n = 1,642$ .

Die Erzminerale wirken nicht angegriffen.

Die Röntgenaufnahmen stark zersetzter Proben zeigen in der Tonfraktion das überwiegende Vorhandensein eines Montmorinminerals. Außerdem sind noch Apatit und Biotit zu finden. Der (002) Reflex des Biotits ist ähnlich wie am Hohen Hagen auch in den am stärksten zersetzten Proben völlig scharf und zeigt keine Abbauerscheinungen. Der (060) Reflex des Montmorinminerals hat eine Breite von  $d = 1,515-1,540 \text{ \AA}$ . Ein sehr ähnliches Mineral trat auch in den kaolinreichen Proben am Kontakt des Hohen Hagen in geringen Mengen auf. Nach Behandlung der Proben mit Natriumhydrosulfit zur Entfernung störender Eisenoxyde (nach DEB 1950) änderte sich die Linienbreite nicht.

Ein (060) Reflex von  $d = 1,515-1,540 \text{ \AA}$  umfaßt in der Montmoringruppe den Bereich des Nontronits und des Saponits. Um bei einem Vorhandensein

Tabelle 2. Basisreflexe des Montmorinmineralgemenges

° C	Behandlung mit					
	NH <sub>4</sub> OH 0,01 n Å	NH <sub>4</sub> OH Glykol Å	NH <sub>4</sub> OH Glycerin Å	KCl Å	NaCl Å	NaCl Glykol Å
55° C	14,8	17,1	18,8	10,3—12,5	12,2	16,8
400° C	9,8			10,2	10,15	
600° C	9,2—10,1			9,8—10,1	10,15—9,8	

mehrerer selbständiger Minerale vielleicht eine Aufspaltung des breiten Basisreflexes in getrennte (001) Linien zu erreichen, wurden die Proben erhitzt, mit Glykol und Glycerin gesättigt und mit KCl und NaCl behandelt. Die dabei auftretenden  $d_{(001)}$ -Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Nach Behandlung mit KCl wird der Reflex zwar noch breiter, eine Aufspaltung in zwei verschiedene Reflexe trat jedoch in keinem Fall ein. Der in der DTA-Kurve (Abb. 7, S. 132, Nr. 5) auftretende schwache Ausschlag bei 520° C wird durch einen geringen Gehalt an Kaolinmineralen verursacht.

Da die Fraktion  $< 2 \mu$  der stark zersetzten Proben nach den röntgenographischen Ergebnissen, der DTA und einer optischen Schätzung nach dem Phasenkontrastverfahren zu annähernd 90% aus diesen Montmorinmineralen bestand, wurde eine chemische Analyse angefertigt (Tabelle 3, Nr. 7c). Das ist unter Berücksichtigung der Verunreinigungen, die aus Feldspat, Kaolin, Erz, Biotit und Apatit bestehen, natürlich nur der durchschnittliche Chemismus aller neugebildeten Montmorinminerale, die durch die Zersetzung der Olivine, des Glases und vor allem der Plagioklase entstanden sind. Die Hauptlieferanten des Mg und Fe sind im ersten Stadium der Zersetzung praktisch ausschließlich die Olivine. Mit dem Einsetzen der Pyroxenzersetzung dürfte anschließend nochmals ein starkes Mg-Angebot vorhanden sein. Ebenso wird beim Ersatz des Goethits in den Pseudomorphosen wieder Fe frei. Es ist leicht einzusehen, daß das Mg-Fe-Verhältnis, das für die Montmorinbildung vorhanden ist, stark variiert. Es ist deshalb auch zu erwarten, daß je nach dem zeitweiligen Fe- oder Mg-Angebot die Bildung eines Fe-haltigen Montmorinminerals (Nontronit) oder eines Mg-reichen Minerals (Saponit) überwiegt und so stets ein Gemisch von Montmorinmineralen vorliegt.

Außer der Mineralanalyse (Nr. 7c) wurden noch zwei weitere Analysen von verschieden stark zersetzten Proben aus dem Kontakt angefertigt (Nr. 7a, 7b, Tabelle 3). Sie können mit der Analyse Nr. 9a (Tabelle 9, S. 129) verglichen werden, die dem frischen Basalt des Backenberges entspricht.

Tabelle 3. *Chemische Analysen, Kontakt zum Tertiär. Backenberg (Abb. 3, 7, und Abb. 6)*

	Nr.				Nr.		
	7 a	7 b	7 c		7 a	7 b	7 c
SiO <sub>2</sub>	n. b.	48,7	48,3	MnO	0,13	0,15	n. b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6	16,2	13,6	SrO	0,16	0,13	n. b.
TiO <sub>2</sub>	2,4	3,2	n. b.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,49	0,63	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1	12,6	17,4	K <sub>2</sub> O	1,60	2,02	0,36
FeO	4,5	2,3	0,4	Na <sub>2</sub> O	3,40	3,46	0,33
MgO	8,9	3,7	7,9	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	n. b.	n. b.	n. b.
CaO	7,8	4,1	1,9		54,1	97,2	90,4

Beschreibung der analysierten Proben. Nr. 7a. Leicht zersetzter Basalt aus dem Kontakt zum Tertiär. Olivine zu Goethit zersetzt. Feldspäte nur teilweise schwach zu Montmorinmineralen zersetzt. Pyroxene frisch.

Nr. 7b. Stark zersetzte Probe aus dem Kontakt. Goethit in den Pseudomorphosen nach Olivin teilweise durch Saponit ersetzt. Feldspäte stark zu Montmorinmineralen zersetzt. Pyroxene weggelöst. Kaolinmineralgehalt 5% der Tonfraktion. Biotite und Apatite frisch.

Nr. 7c. Fraktion  $< 2 \mu$  einer stark zersetzten Basaltprobe aus dem Kontakt. Besteht zu annähernd 90% aus Montmorinmineralen. Dazu etwas Kaolinminerale, Feldspat, Biotit, Apatit.

Der MgO-Wert der stark zersetzten Probe aus dem Kontakt (Nr. 7b) ist zwar niedrig, aber dennoch deutlich höher als in stark zersetzten Proben aus Zersatzgängen des Backenberges, die später beschrieben werden (Analysen Nr. 8b, 8c, Tabelle 5, S. 125). Die relative Zunahme des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in Nr. 7b geringer als in

den Zersatzgängen. In diesen Zersatzgängen hat eine starke Kaolinmineralbildung stattgefunden.

Die zersetzenden Lösungen sind nach der geologischen Situation am Kontakt des Backenbergs wahrscheinlich von unten gekommen. Oben wird die zersetzte Zone durch den überhängenden Basalt geschützt, während zum Sand hin die Tonschicht als Abschirmung gedient haben mag. Für die Lösungen bleibt dann nur der Weg durch den Tuff. Die verhältnismäßig tief in den Basalt hinein wirkende Zersetzung könnte dadurch erklärt werden, daß von unten kommende Lösungen an der überhängenden Basaltwand und der seitlichen Tonschicht gestaut wurden und sich einen Weg in das Gestein suchten.

c) **Kontaktzersetzung am Steinberg.**  $\alpha$ ) *Kontakt in der 2. Sohle* (Abb. 1, 1). Der in Kontaktnähe blasige Basalt ist an diesem Kontakt 50 cm tief zersetzt, die kontaktnächsten 10—15 cm bestehen nur noch aus einer graublauen weichen Masse.

In Dünnschliffen solcher zersetzter Proben erscheinen die Feldspäte völlig zu dunkelbraunen Aggregaten zersetzt. Die Pseudomorphosen nach Olivin sind hellgelblich-bräunlich mit hoher Doppelbrechung. Pyroxene sind nicht mehr zu erkennen. Die Erzminerale sind noch frisch.

Röntgenographisch erweist sich das Zersatzprodukt als ein sehr gut kristallisiertes Montmorinmineral mit einem ungewöhnlich scharfen (001) Reflex bei  $d = 14,8 \text{ \AA}$  (mit Glykol  $d = 16,8 \text{ \AA}$ ) und einem (060) Reflex bei  $d = 1,508 \text{ \AA}$ . Dazukommt ein Kaolinmineralgehalt, der mit dem Phasenkontrastmikroskop auf 10—15% geschätzt wird. Bei Texturaufnahmen treten die ersten sechs Basisreflexe des Montmorinminerals auf. Ihre Abstände zeigen ganzzahlige Verhältniswerte. Nach der Röntgenanalyse handelt es sich um ein dioktaedrisches Montmorinmineral aus der Beidellit-Nontronit-Reihe.

Die Analyse Nr. 1a (Tabelle 7, S. 127) ist von einer stark zersetzten Probe aus dem Kontakt zum Tertiär angefertigt. Sie zeigt einen auffallend hohen MnO-Gehalt.

$\beta$ ) *Kontakt am Südende der 1. Sohle* (Abb. 1, 3). Der zersetzte Basalt macht an diesem Kontakt einen Eindruck, der völlig verschieden ist von dem in der 2. Sohle. 25 cm vom Kontakt entfernt beginnt der frisch aussehende Basalt bräunlich zu werden. Nach weiteren 10 cm geht die Farbe über in rötlichgrau. Auf den letzten 5—10 cm ist der Basalt sehr hell gelblich-bräunlich zersetzt. Er macht jedoch auch hier noch einen verhältnismäßig festen Eindruck.

Im Gegensatz zu dem Kontakt in der 2. Sohle hat hier offensichtlich eine sehr starke Auslaugung des Gesteins stattgefunden. Die Tiefenwirkung der Zersetzung in das Gestein ist jedoch geringer als in der 2. Sohle. Im Mikroskop erkennt man wieder die schon beschriebene Zersetzungsabfolge der Olivine. Bemerkenswert daran ist jedoch das Anfangsstadium der Zersetzung. Die Olivine sind in dem frisch erscheinenden Basalt in den Rissen und am Rand verhältnismäßig stark zu grünem Nontronit zersetzt. Die manchmal stellenweise parallel angeordneten Nontronitfasern gehen dabei gelegentlich über in schmale Leisten, die einen sehr guten Pleochroismus von schwach hellgelb zu dunkelgrün zeigen. Sie werden später bei den Proben der Bramburg noch näher beschrieben. An einer sehr scharfen Grenze zum Kontakt hin sind die Olivine plötzlich am Rande zu dunkelbraunem Goethit zersetzt. Auffallend daran ist, daß der zersetzte Anteil der



einzelnen Olivine hier viel geringer ist als in der Zone mit Zersetzung der Olivine zu grünem Nontronit. Anscheinend haben hier zwei Zersetzungs Vorgänge stattgefunden. Einmal eine heftige Zersetzung, bei welcher das Gestein direkt am Kontakt stark ausgelaugt wurde und bei der in größerer Entfernung vom Kontakt (20—25 cm) die Olivine teilweise zu Goethit zersetzt wurden. Dann folgte möglicherweise noch eine schwache Zersetzung, bei welcher in dem bis dahin frischen Basalt die Olivine teilweise zu Nontronit umgewandelt wurden.

Auch in der Mineralbildung unterscheidet sich dieser Kontakt etwas von dem Kontakt in der 2. Sohle. Der Kaolinmineralgehalt ist direkt am Kontakt etwas höher (ungefähr 20% des Tonmineralgehaltes), das vorwiegend gebildete Montmorinmineral hat einen (060) Reflex von  $d = 1,519 \text{ \AA}$ , entspricht also einem richtigen Nontronit.

Es wurden vier verschiedene Zersetzungsstufen des Kontaktes chemisch untersucht (Tabelle 4).

Die starke relative Anreicherung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die starke Abnahme der Erdalkalien in Nr. 3d zeigt die starke Auslaugung des Gesteins. Auch die Werte für  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Alkalien zeigen nach anfänglich relativer Anreicherung in Nr. 3d plötzlich eine starke Abnahme.

Tabelle 4. Chemische Analysen. Zersetzter Basalt, Kontakt zum Tertiär, Steinberg, 1. Sohle (Abb. 1, 3)

	Nr.					Nr.			
	3a	3b	3c	3d		3a	3b	3c	3d
$\text{SiO}_2$	49,8	n. b.	50,9	55,7	$\text{MnO}$	0,15	0,16	0,01	Spur
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,7	n. b.	n. b.	20,0	$\text{SrO}$	0,08	0,09	0,09	0,05
$\text{TiO}_2$	2,3	2,3	3,2	4,8	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,59	0,60	0,64	0,13
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,3	7,2	10,2	11,0	$\text{K}_2\text{O}$	1,67	1,81	2,04	0,41
$\text{FeO}$	5,5	3,8	1,0	0,1	$\text{Na}_2\text{O}$	3,37	3,53	3,48	0,89
$\text{MgO}$	9,6	8,5	1,8	1,1	$\text{H}_2\text{O}^+$	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
$\text{CaO}$	7,4	7,4	4,4	1,8		99,4	35,4	77,8	96,0

Beschreibung der analysierten Proben. Nr. 3a. Frischer Basalt. 40 cm vom Kontakt entfernt.

Nr. 3b. Nur Olivine teilweise zu Goethit zersetzt. 20 cm vom Kontakt entfernt.

Nr. 3c. Olivine völlig zu Goethit zersetzt. Pyroxene weggelöst. Feldspäte teilweise zersetzt. Ungefähr 90% der Tonminerale Montmorinminerale, 10% Kaolinminerale. Farbe der Probe rötlich. 10 cm vom Kontakt entfernt.

Nr. 3d. Sehr hell zersetzter Basalt 3—5 cm vom Kontakt entfernt. Goethit in den Pseudomorphosen nach Olivin durch Saponit ersetzt. Feldspäte stark zersetzt. Ungefähr 20% der Tonminerale sind Kaolinminerale.

## 2. Zersatzgänge

a) **Backenberg.** Die N-S verlaufenden, in der 1. Sohle bis 1,5 m mächtigen senkrechten Zersatzgänge erweitern sich teilweise nach unten. Diese Beobachtung und die geringe Mächtigkeit des noch vorhandenen Basalts unter der 1. Sohle (10—15 m) machen eine Zersetzung durch aufsteigende Lösungen wahrscheinlich.

In schwach zersetzten Proben macht man unter dem Mikroskop dieselben Beobachtungen, wie sie von dem Kontakt in der Bruchefahrt beschrieben worden sind. Bei stärkerer Zersetzung jedoch wird an den Felspäten die Bildung von Kaolinmineralen beobachtet.



Der (001) Reflex der entstehenden Montmorinminerale liegt bei schwach zersetzten Proben bei  $d = 12,0 \text{ \AA}$ , in stärker zersetzten bei  $d = 14,0\text{--}15,5 \text{ \AA}$ . Der (060) Reflex hat eine Breite von  $d = 1,515\text{--}1,540 \text{ \AA}$ . In den am stärksten zersetzten Proben geht der (001) Reflex auf  $d = 12,5 \text{ \AA}$  zurück, der (060) Reflex hat hier einen Wert von  $d = 1,525\text{--}1,535 \text{ \AA}$ . Außerdem tritt ein schwacher Reflex bei  $d = 1,504 \text{ \AA}$  auf.

Die Kaolinmineralbildung setzt schon in einem frühen Stadium der Zersetzung ein. In solchen Proben tritt bei der DTA die Kaolinitreaktion bereits bei  $510$  bis  $520^\circ \text{C}$  auf. Mit zunehmendem Kaolinmineralanteil verschiebt sie sich bis  $560^\circ \text{C}$ , wobei die Form des Reflexes mit wachsender Intensität asymmetrisch wird. Röntgenaufnahmen, DTA und mikroskopische Beobachtungen machen eine zeitweilig gleichzeitige Bildung von Montmorin- und Kaolinmineralen wahrscheinlich.

Die Tonfraktion der am stärksten zersetzten Proben besteht nach einer Schätzung im Phasenkontrastmikroskop zu ungefähr 70% aus Kaolinmineralen.

Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop zeigen keine idiomorphen Kristallformen.

Die Magnetite erscheinen in den am stärksten zersetzten Proben unter dem Auflichtmikroskop stark angefressen und durchlöchert.

Es wurden vier chemische Analysen von verschiedenen stark zersetzten Proben aus Zersatzgängen angefertigt (Tabelle 5, Nr. 8, 8a, 8b, 8c). Nr. 8, 8a, 8b sind verschiedene Zersetzungsstufen desselben Ganges. Nr. 8c ist der am stärksten zersetzte Anteil eines anderen Zersatzganges.

Tabelle 5. Zersetzter Basalt aus Zersatzgängen. Backenberg (Abb. 3, 8)

	Nr.					Nr.			
	8	8a	8b	8c		8	8a	8b	8c
SiO <sub>2</sub>	48,5	n. b.	51,5	47,5	MnO	0,15	0,16	0,04	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2	14,4	18,6	19,8	SrO	0,10	0,10	0,10	0,02
TiO <sub>2</sub>	2,2	2,2	3,3	3,9	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,45	0,48	0,68	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	7,8	6,7	11,7	K <sub>2</sub> O	1,68	1,68	2,30	1,80
FeO	4,6	3,3	1,4	1,3	Na <sub>2</sub> O	3,60	3,50	4,00	1,97
MgO	9,5	6,2	2,1	2,8	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
CaO	7,9	7,4	3,2	0,7		98,9	47,2	93,9	91,6

Beschreibung der analysierten Proben. Nr. 8. Fast frischer Basalt. Nur Olivine leicht zu Nontronit oder Goethit zersetzt.

Nr. 8a. Olivine zu Goethit zersetzt. Pyroxene frisch. Feldspäte teilweise zu Montmorinmineralen zersetzt. Tonfraktion: 90% Montmorinminerale, 10% Kaolinminerale.

Nr. 8b. Goethit in den Pseudomorphosen nach Olivin durch Saponit ersetzt. Pyroxene weggelöst. Ein großer Teil der Feldspäte zersetzt. Apatite frisch. Tonminerale: 50–60% Kaolinminerale, 40–50% Montmorinminerale, Erze frisch.

Nr. 8c. Goethit in den Pseudomorphosen nach Olivin durch Saponit ersetzt. Pyroxene weggelöst. Apatite nicht mehr zu erkennen. Erze angegriffen. Tonminerale: 70% Kaolinminerale, 30% Montmorinminerale.

Vergleicht man die Analysen der Zersatzgänge mit den Analysen vom Kontakt zum Tertiär (Tabelle 3, Nr. 7a, 7b, S. 122), so fällt der noch stärkere Abtransport der Erdalkalien auf. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Alkalien zeigen nach anfänglich relativer Anreicherung in Nr. 8c eine bedeutende Abnahme, ähnlich wie am Kontakt zum Tertiär am Steinberg (S. 124, Tabelle 4).

**b) Hoher Hagen.** Die untersuchten Zersatzgänge vom Hohen Hagen (Abb. 2, 6) laufen senkrecht auf den 10—20 m entfernten Kontakt zum Tertiär zu. Ihre Zersetzung erfolgte wahrscheinlich durch dieselben Lösungen, die das Gestein am Kontakt in der Einfahrt umwandelten (Abb. 2, 5).

Die bei der Zersetzung neugebildeten Tonminerale sind röntgenographisch identisch mit denen der Zersatzgänge des Backenberges. Die Zersetzung ist jedoch am Hohen Hagen weniger intensiv. Die Bildung von Kaolinmineralen setzt später ein.

Es wurden zwei chemische Analysen von verschiedenen stark zersetzten Gängen angefertigt (Tabelle 6, Nr. 6a, 6b). Sie können mit der Analyse 6 (Tabelle 1, S. 118) verglichen werden, die einem fast frischen Basalt entspricht.

Tabelle 6. *Zersetzter Basalt aus Zersatzgängen. Hoher Hagen (Abb. 2, 6)*

	Nr.			Nr.			Nr.	
	6a	6b		6a	6b		6a	6b
SiO <sub>2</sub>	n. b.	50,1	MgO	6,5	5,6	K <sub>2</sub> O	2,44	2,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,8	15,8	CaO	3,6	3,9	Na <sub>2</sub> O	3,76	3,50
TiO <sub>2</sub>	2,7	2,8	MnO	0,15	0,10	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	n. b.	n. b.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,6	7,4	SrO	0,10	0,09			
FeO	2,5	2,6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,56	0,57		45,7	95,0

Beschreibung der analysierten Proben: Nr. 6a. Olivine zu Goethit zersetzt. Feldspäte teilweise zu Montmorinmineralen zersetzt. Keine Kaolinmineralbildung. Pyroxene frisch.

Nr. 6b. Goethit in den Pseudomorphosen teilweise durch Saponit ersetzt. Pyroxene teilweise weggelöst. Feldspäte teilweise zersetzt. Tonminerale: Ungefähr 30% Kaolinminerale, 70% Montmorinminerale.

Verglichen mit den kaolinmineralreichen Zersatzgängen vom Backenberg (S. 125, Tabelle 5, Nr. 8b, 8c) ist die Abnahme der Werte der Erdalkalien und die relative Anreicherung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geringer.

**c) Steinberg.** Ein 5 cm mächtiger Zersatzgang aus der 2. Sohle (Abb. 1, 2) zeigt optisch, röntgenographisch und mit der DTA keinen Unterschied in der Mineralbildung gegenüber dem stark zersetzten 15 m entfernten Gestein am Tertiärkontakt (Abb. 1, 1). Der Basalt ist zu einer weichen graublauen Masse zerfallen. Es hat sich ein nach den Röntgenaufnahmen sehr gut kristallisiertes dioktaedrisches Montmorinmineral mit einem (060) Reflex von  $d = 1,509$  Å gebildet. Dazu kommen 10—15% Kaolinminerale. Röntgenographisch sind noch Apatit und Biotit zu finden.

Die Analyse 2a (Tabelle 7), die von dem am stärksten zersetzten Anteil angefertigt wurde, zeigt gegenüber der zersetzten Probe vom Kontakt zum Tertiär (Nr. 1a) einen niedrigeren Gehalt an MgO und vor allem MnO.

**d) Bramburg** (Abb. 4, 10; 4, 11; 4, 12). Die ungefähr 30 m breite Zersatzzone (Abb. 4, 10) an der Basaltoberfläche ist möglicherweise der obere Teil einer sich nach unten zu verjüngenden Zersatzspalte. Ihre Zersetzungserscheinungen werden deshalb mit den untersuchten Zersatzgängen zusammen behandelt.

Die Zersetzung des Basalts der Bramburg, die nach dem geologischen Erscheinungsbild (Abb. 4) wahrscheinlich von oben her durch Verwitterungslösungen erfolgte, unterscheidet sich in ihrem Ablauf und ihren Neubildungen nur im ersten Stadium von der Zersetzung, wie sie beim Backenberg beschrieben wurde.

Tabelle 7. *Zersetzter Basalt. Vom Kontakt zum Tertiär und von einem Zersatzgang. Steinberg, 2. Sohle (Abb. 1, 1 und 2)*

	Nr.				Nr.				Nr.		
	1	1a	2a		1	1a	2a		1	1a	2a
SiO <sub>2</sub>	49,0	49,7	50,2	MgO	8,5	3,9	2,2	K <sub>2</sub> O	1,85	1,95	2,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,4	16,1	17,1	CaO	7,3	2,5	2,2	Na <sub>2</sub> O	3,90	1,65	2,18
TiO <sub>2</sub>	2,3	3,1	2,9	MnO	0,15	0,43	0,08	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	n. b.	n. b.	n. b.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4	8,8	12,8	SrO	0,11	0,03	0,04				
FeO	4,1	0,4	1,1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,61	0,92	0,80		98,6	89,5	93,6

Beschreibung der analysierten Proben: Nr. 1. Frischer Basalt, Steinberg, 2. Sohle.

Nr. 1a. Zersetzter Basalt aus dem Kontakt zum Tertiär. Gelblich-bräunliche Pseudomorphosen nach Olivin. Feldspäte stark zersetzt. Pyroxene nicht mehr zu erkennen. Erze frisch. Tonminerale: 90% Montmorinminerale, 10% Kaolinminerale.

Nr. 2a. Zersetzter Basalt aus einem Zersatzgang. Kein petrographischer Unterschied gegenüber Nr. 1a zu erkennen.

In der breiten Zersatzzone und dem davon ausgehenden Gang (Abb. 4, 10 und 4, 11) ist die Zersetzung der Olivine zu grünen Nontronitaggregaten viel stärker, als es an den anderen, bisher beschriebenen Aufschlüssen beobachtet wurde. Außerdem tritt neben den grünen Nontronitaggregaten in den zersetzten Olivinen noch ein leistenförmig aussehendes Zersatzprodukt auf, das schon im Steinberg (Abb. 1, 3) in geringem Maße beobachtet wurde. Diese Leisten liegen meist vereinzelt in den grünen Nontronitaggregaten, sie können aber in einzelnen Fällen  $\frac{2}{3}$  des Volumens eines ursprünglichen Olivins einnehmen. Bei größeren Exemplaren hat man bei gekreuzten Nicols nicht selten den Eindruck, daß es sich um mehrere sich dachziegelartig überlappende schmale Leisten von 2–5  $\mu$  Breite handelt. Die Leisten haben einen starken Pleochroismus von sehr schwach gelblich zu dunkelgrün, die Doppelbrechung ist  $>0,02$ . Der optische Charakter ist negativ, der Charakter der Hauptzone positiv.  $n_x < 1,55$ ,  $n_y > 1,55$ . Beim Erhitzen auf 500° C werden die Leisten zwar bräunlich, aber weniger stark als die grünen Nontronitaggregate. Auch bei der natürlichen Umwandlung der grünen Aggregate zu braunem Goethit verändert sich die Farbe der Leisten zu braun. Anfangs ist dabei noch ein starker Pleochronismus von gelblich zu dunkelbraun zu erkennen. Beim Ersatz des Goethits in den Pseudomorphosen nach Olivin kommen ähnliche Gebilde manchmal wieder zum Vorschein. Der Pleochroismus ist dann bedeutend schwächer, und die Minerale zerbrechen bald zu feinkörnigen Aggregaten.

Es wurden Röntgenaufnahmen von braunzersetzten Olivinen gemacht, bei denen der Goethit zum Teil schon wieder durch die grünlichen Aggregate ersetzt worden ist, die aber auch leistenförmige Minerale enthalten haben müßten. Neben den Goethitlinien tritt nur ein breiter (001) Reflex bei  $d = 12,0$ – $13,5$  Å auf, der sich mit Glykol auf  $d = 16,0$ – $17,0$  Å ausdehnt. Der dazugehörige (060) Reflex liegt bei  $d = 1,530$  Å. Es handelt sich offensichtlich bei den grünlichen hoch doppelbrechenden Mineralen, die den Goethit in den Pseudomorphosen ersetzen, um Saponit. Auch bei dem leistenförmigen Mineral handelt es sich, wie aus den optischen Eigenschaften und dem Fehlen anderer Röntgenreflexe geschlossen werden kann, um ein Mg-reiches Montmorinmineral. Der starke Pleochroismus der Leisten läßt auf einen beträchtlichen Eisengehalt schließen, der aber unter dem der grünen Nontronitaggregate liegt.

In dem trichterförmigen Zersatzgang (Abb. 4, 12) ist die Olivinzersetzung zu grünem Nonttronit nur schwach, der leistenförmige Saponit fehlt völlig.

In der Zersatzzone (Abb. 4, 10) besteht in 2 m Tiefe die Tonfraktion nach der DTA fast völlig aus Kaolinmineralen, die aber so schlecht kristallisiert zu sein scheinen, daß sie fast keine Röntgenreflexe geben. Der schwache Gehalt an Montmorinmineralen mit einem (060) Reflex von  $d = 1,512\text{--}1,531 \text{ \AA}$  ist in einer Tiefe von 5 m und in dem anschließenden Zersatzgang höher, erreicht aber in stark zersetzten Proben höchstens  $\frac{1}{3}$  des Tonmineralbestandes. Die Röntgenreflexe der Tonminerale werden mit zunehmender Tiefe besser.

In schwach zersetzten Proben aus der trichterförmigen Zersatzspalte besteht die Tonfraktion neben Kaolinmineralen überwiegend aus dem gleichen Montmorinmineral wie in der Zersatzzone. In den am stärksten zersetzten Proben des Ganges überwiegt der Kaolinmineralgehalt, das Montmorinmineral hat hier einen (060) Reflex von  $d = 1,516 \text{ \AA}$ .

Von den Proben der Bramburg wurden fünf chemische Analysen angefertigt (Tabelle 8).

Tabelle 8. Chemische Analysen, Bramburg (Abb. 4, 10 und 4, 12)

	Nr.						Nr.				
	10	10a	10b	12a	12b		10	10a	10b	12a	12b
SiO <sub>2</sub>	48,0	45,3	n. b.	46,6	n. b.	MnO	0,14	0,22	0,15	0,38	0,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,3	16,3	n. b.	19,0	n. b.	SrO	0,20	0,03	0,01	0,03	0,03
TiO <sub>2</sub>	2,5	3,1	3,3	3,6	3,7	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,50	0,72	0,09	0,69	0,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	8,6	12,1	13,6	15,0	K <sub>2</sub> O	1,70	1,70	1,68	2,16	2,11
FeO	6,5	4,3	2,8	1,2	2,1	Na <sub>2</sub> O	3,42	1,96	1,51	2,15	2,23
MgO	10,9	8,4	4,1	2,3	3,2	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
CaO	7,4	5,1	0,9	1,8	1,7		99,0	95,7	26,6	93,5	30,9

Beschreibung der analysierten Proben: Nr. 10. Frischer Basalt.

Nr. 10a. Stark zersetzte Probe aus der Zersatzzone (Abb. 4, 10). Aus 2 m Tiefe. Goethit in den Pseudomorphosen nach Olivin teilweise durch Saponit ersetzt. Pyroxene zum größten Teil weggelöst. Feldspäte stark zersetzt. Apatite frisch. Erze frisch. Tonminerale: Überwiegend Kaolinminerale (80%).

Nr. 10b. Stark zersetzte Probe aus der Zersatzzone (Abb. 4, 10). Aus 5 m Tiefe. Zersetzungsstand: ähnlich wie bei Nr. 10a, aber höherer Montmorinmineralgehalt (etwa 30% der Tonminerale). Apatite nicht mehr zu erkennen.

Nr. 12a. Stark zersetzte Probe aus der trichterförmigen Zersatzspalte. Goethit in den Pseudomorphosen nach Olivin teilweise durch Saponit ersetzt. Pyroxene stark angegriffen. Feldspäte stark zersetzt. Apatite frisch. Erze frisch. Tonminerale: Überwiegend Kaolinminerale (60—70%).

Nr. 12b. Zersetzte Probe vom Rand der trichterförmigen Zersatzspalte. Olivine zu Goethit zersetzt. Pyroxene nur wenig angegriffen. Feldspäte teilweise zersetzt. Erze frisch. Überwiegend Montmorinmineralbildung (70%).

Die Analysen Nr. 12a und 12b (trichterförmiger Zersatzgang) stimmen, abgesehen von den hohen Eisen- und Manganwerten, mit den Analysen der tonmineralogisch sehr ähnlichen Zersatzgänge des Backenberges gut überein.

Bei den Analysen Nr. 10a und 10b (Zersatzzone) fallen vor allem die hohen MgO- und MnO-Werte auf. Calcium, Strontium und Natrium hingegen wurden stark weggeführt.

### 3. Randliche Zersetzung an Basaltblöcken des Backenbergs (Abb. 3, 9)

An den Basaltblöcken war hier eine 1 cm dicke helle Zersatzrinde ausgebildet, die nach innen in eine ebenso dicke rötliche Schicht überging, bevor der Basalt frisch erschien. Optisch ließen sich sehr ähnliche Zersatzstufen unterscheiden, wie sie vom Kontakt und den Gängen des Backenbergs schon beschrieben wurden. Interessant daran ist aber, daß die beschriebenen Unterschiede in sehr scharf begrenzten Zonen eng aufeinanderfolgten.

Im Dünnschliff erkennt man eine 7—8 mm breite Zone, in der die Olivine nur am Rande und in den Rissen bräunlich zersetzt sind. Bräunliche Montmorinbildungen an Feldspäten sind sehr selten.

Dann folgt eine 2—3 mm breite Zone, in der die Olivine völlig braun zersetzt sind. Die Feldspäte sind in Rissen und an Kanten nur leicht zersetzt.

In der nächsten, 3 mm breiten Zone werden die zersetzten Olivine leuchtend dunkelrot. Die Feldspäte erscheinen völlig braun zersetzt, die Umrissse sind jedoch noch gut zu erkennen. Zu Beginn dieser Zone verschwinden die Pyroxene völlig.

In der äußersten ungefähr 5 mm breiten Zone wird das leuchtend rote Olivinzersatzmineral schmutzig braun, die Umrissse erscheinen verwaschen. Das braune Zersatzprodukt bleibt allmählich nur noch in einzelnen Fetzen übrig und wird durch zuerst grünlich-braune, später grünlich bis fast farblos werdende Montmorinaggregate ersetzt. Die braune Farbe der zersetzten Feldspäte wird ebenfalls heller und geht sehr schnell in schwach grünlich über. Die Erzminerale bleiben erhalten.

Die Übergänge der beschriebenen Zonen sind scharf.

Röntgenaufnahmen der stark zersetzten äußeren Schicht zeigen das Vorhandensein von Montmorin- und Kaolinmineralen. Der (001) Reflex der Montmorinminerale liegt bei  $d = 13,5 \text{ \AA}$ , der (060) Reflex reicht von  $d = 1,506$  bis  $1,535 \text{ \AA}$ .

Verglichen mit Proben der benachbarten Zersatzgänge, die optisch gleich stark zersetzt erscheinen, ist die Kaolinmineralbildung in der stark zersetzten hellen Außenschicht geringer.

Es wurden drei chemische Analysen (Tabelle 9, Nr. 9a, 9b und 9c) von einer solchen Zersatzrinde angefertigt. Die drei analysierten Proben sind von dem gleichen Handstück. Die starke Anreicherung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  deutet auf eine intensive Auslaugung hin.

Tabelle 9. Chemische Analysen. Randliche Zersetzung von Basaltblöcken. Backenberg (Abb. 3, 9)

	Nr.				Nr.		
	9a	9b	9c		9a	9b	9c
$\text{SiO}_2$	48,0	n. b.	45,9	MnO	0,11	0,10	0,06
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,2	13,4	18,6	SrO	0,10	0,11	0,04
$\text{TiO}_2$	2,3	2,8	4,2	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,52	0,54	0,82
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,1	6,2	13,4	$\text{K}_2\text{O}$	1,77	1,79	2,46
FeO	7,0	5,0	2,1	$\text{Na}_2\text{O}$	3,68	3,34	2,36
MgO	11,5	10,8	2,2	$\text{H}_2\text{O}^+$	1,77	1,80	5,70
CaO	7,9	7,7	1,6		101,0	53,6	99,4

Beschreibung der analysierten Proben: Nr. 9a. Frischer Basalt.

Nr. 9b. Nur Olivine am Rand zu Goethit zersetzt.

Nr. 9c. Am stärksten zersetzte äußerste Rinde, Goethit in den Pseudomorphosen nach Olivin teilweise durch Saponit ersetzt. Pyroxene weg gelöst. Feldspäte stark zersetzt. Erze frisch. Tonminerale: Ungefähr gleichviel Kaolin- und Montmorinminerale.



Die untersuchte Zone mit den randlichen Zersetzungserscheinungen verschwand während der Untersuchung beim weiteren Abbau mit dem Auskeilen der sie durchziehenden Zersatzgänge. Das läßt eine zusammenhängende Zersetzung vermuten. Möglicherweise wurden die Basaltblöcke sogar durch Lösungen von den Spalten her zersetzt. In diesem Fall hatten die Lösungen schon in den Zersatzgängen gelöste Elemente (Alkalien, Erdalkalien usw.) aufgenommen und dadurch an Wirksamkeit eingebüßt. Dies würde die langsame Zersetzung und schwache Kaolinmineralbildung erklären.

#### 4. Ein Vorkommen von „Chloropal“ am Steinberg (Abb. 1, 4)

Der Südteil der 1. Sohle des Steinberges bei Meensen ist schon seit längerer Zeit als Fundpunkt von sog. Chloropal bekannt. Da das Vorkommen wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Zersetzung des Basaltes steht, wird es im folgenden beschrieben.

*Literatur.* Mit dem Namen „Chloropal“ wurde erstmals von BERNHARDI und BRANDES (1822) ein Gemisch von grünen, opalartigen Stücken mit dem heute als Nontronit bezeichneten grünen Tonmineral benannt. Die Autoren nahmen an, daß es sich um zwei Ausbildungen desselben Minerals handle. GLOCKER (1839) beschrieb dasselbe Material (Fundpunkt: Unghwar, Ungarn) als „Unghwarit“. In der Folge wurde der Name „Chloropal“ lange Zeit im Sinne von BERNHARDI und BRANDES beibehalten (DANA 1892, HINTZE 1897, DOELTER 1917, KLOCKMANN 1954). Nach LARSEN und STEIGER (1928), ROSS und HENDRICKS (1946) und KERR und HAMILTON (1949) ist der Name Nontronit zutreffender. JASMUND (1955) bezeichnet „Chloropal“ als Gemenge von Nontronit mit Opal oder einer sphärolithisch ausgebildeten Quarz-Abart.

Im folgenden wird die Bezeichnung „Chloropal“ ausschließlich für die grüne, kieselige Ausbildung verwendet.

*Vorkommen am Steinberg* (Abb. 1, 4). Der Basalt bildet, wie schon beschrieben, im Südteil der 1. Sohle eine flache Decke über dem Tertiärsand. In mehreren Klüften des Basaltes sind hier kieselige Ausscheidungen zu finden. Sie treten in den Spalten nur da auf, wo diese keinen Tertiärsand führen. Der größte Teil der Ausscheidungen besteht aus quarzitähnlichen Gesteinsbrocken, die bis 30 cm Durchmesser haben können. Andere Modifikationen zeigen eine achatähnliche, meist scharfe, braune Bänderung. Ein kleiner Teil der Ausscheidungen, welcher immer zusammen mit überwiegend Nontronit vorkommt, besteht aus dem grünen „Chloropal“.

*Beschreibung.* Die grünen Chloropalstücke sind eckige, splittrige Brocken, die selten mehr als 4 cm Durchmesser haben und gleichmäßig gefärbt sind. Röntgenographisch ist außer Cristobalit etwas Quarz und Nontronit nachzuweisen. Unter dem Mikroskop sieht man, daß der „Chloropal“ überwiegend durch Opal-Cristobalit gebildet wird. Die grüne Färbung wird wahrscheinlich durch submikroskopischen Nontronit verursacht. Der Brechungsindex ist im Durchschnitt  $n = 1,476$ . Die Analyse 4a (Tabelle 10) wurde von einem „Chloropal“ angefertigt.

Die braungebänderten Stücke zeigen unter dem Mikroskop eine starke Neigung zu Sphärolithbildung. Es kommen sowohl Chalzedon- als auch Quarzinsphärolithe vor. Die färbenden Eisenoxyde wurden bei der Sphärolithbildung an den Rand der Sphärolithe geschoben und erwecken im Dünnschliff den Eindruck von unregelmäßiger Wabenstruktur. Die Analyse Nr. 4b, welche von einem stark braunen Stück angefertigt wurde, zeigt kaum Unterschiede im Chemismus gegen-



Tabelle 10.  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen, Steinberg, 2. Sohle (Abb. 1, 4)

	Nr.			Nr.			Nr.	
	4a	4b		4a	4b		4a	4b
$\text{SiO}_2$	93,5	93,3	$\text{FeO}$	0,1	0,1	$\text{K}_2\text{O}$	Spur	Spur
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5	0,2	$\text{MgO}$	Spur	Spur	$\text{Na}_2\text{O}$	Spur	Spur
$\text{TiO}_2$	n. b.	n. b.	$\text{CaO}$	n. b.	n. b.	$\text{H}_2\text{O}^+$	2,33	2,60
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,6	3,5	$\text{P}_2\text{O}_5$	n. b.	n. b.		100,0	99,7

Nr. 4a „Chloropal“.

Nr. 4b Braungefärbte  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidung.

über dem grünen „Chloropal“ (Analyse Nr. 4a). Röntgenographisch sind neben Quarz wechselnde Mengen an Cristobalit nachzuweisen. Die ungefärbten, quarzit-ähnlichen Stücke bestehen nach der mikroskopischen Untersuchung aus xenomorphen, verzahnten Quarzen verschiedener Größe. Cristobalit ist in kleinen Mengen vorhanden.

*Entstehung.* Das  $\text{SiO}_2$  und die anderen, für die Bildung der  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen notwendigen Elemente stammen wahrscheinlich aus dem zersetzten Basalt. Der Basalt am Rande der Klüfte ist zwar nur leicht zersetzt. Es wurde aber schon darauf hingewiesen, daß der Basalt am Kontakt zum Tertiär (5–15 m entfernt, Abb. 1, 3) ungewöhnlich stark ausgelaugt ist. Es erscheint wahrscheinlich, daß sich ein Teil der in Lösung gegangenen Elemente, vor allem die Kieselsäure und das Eisen, in den Klüften, die zum Tertiärsand hin offen sind, „gefangen“ hat und ausgeschieden wurden.

*Definition des Begriffs „Chloropal“.* Die Unterschiede in der Bezeichnung werden offensichtlich durch eine verschiedene Probenentnahme verursacht. Es erscheint nicht ganz richtig, „Chloropal“ mit Nontronit gleichzusetzen, da die Bezeichnung „Chloropal“ im Sinne von BERNHARDI und BRANDES sowohl den reinen Nontronit als auch die beigemengten, durch Nontronit gefärbten  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen umfaßt. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Bezeichnung „Chloropal“ auf die opal-cristobalit-reichen, durch Nontronit charakteristisch grün gefärbten  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen zu beschränken.

##### 5. Anhang: Vorkommen von reinen Nontroniten oder nontronitähnlichen Mineralen

Tabelle 11

Nr.	Farbe	Durchschnitt <i>n</i>	$d_{(001)}$ Å	$d_{(001)}$ Glykol Å	$d_{(040)}$ Å	DTA Fig. 1 Nr.
1	grün . . . . .	1,608	15,3	16,7	1,522	6
2	grün . . . . .	1,672	15,1	17,3	1,520	7
3	bräunlichgrün . . .	1,606	15,3	16,6	1,524	8
4	farblos-bräunlich . .	1,518	15,2	16,8	1,505	9

1. Vorkommen: Steinberg. Am Südende der 2. Sohle, in Klüften zusammen mit „Chloropal“ (Abb. 1, 4).

2. Vorkommen: Hoher Hagen, am Kontakt zum Tertiärsand. Als mm-starke Ausscheidung auf Basaltplatten und als Beimengung zum Tertiärsand vor dem Kontakt (Abb. 2, 5).

3. Vorkommen: Backenberg. Als 0,5 cm dicke Gängchen in Zersatzgängen (Abb. 3, 8).

4. Vorkommen: Bramburg. Als 2–4 mm dicke Gängchen am Rande der trichterförmigen Zersatzspalte (Abb. 4, 12).

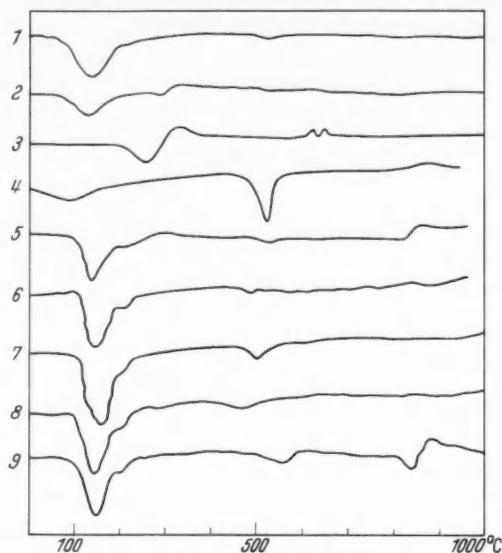


Abb. 7. DTA-Kurven

Bezeichnung der DTA-Kurven (zu Abb. 7)

Nr.	Vorkommen	Material
1	Hoher Hagen, Kontakt	grünes Zersetzungsprodukt des Olivins
2	Hoher Hagen, Kontakt	hellbraunes Zersetzungsprodukt des Olivins
3	Hoher Hagen, Kontakt	rotbraunes Zersetzungsprodukt des Olivins
4	Hoher Hagen, Kontakt	fast farblose Pseudomorphosen nach Olivin direkt am Kontakt
5	Backenberg, Kontakt	Fraktion $< 2 \mu$ einer stark zersetzenden Probe (Montmorinminerale)
6	Steinberg, 1. Sohle	Nontronit (aus Klüften, zusammen mit „Chloropal“ vorkommend)
7	Hoher Hagen, Kontakt	Nontronit, (auf den Basaltplatten am Kontakt, im Tertiärsand)
8	Backenberg, Zersatzgang	Nontronit (als dünnes Gängchen vorkommend)
9	Bramburg, trichterförmiger Zersatzgang	Montmorinmineral (als dünnes Gängchen vorkommend)

Tabelle 12. Schwefelgehalte (RICKE 1960)

Analyse Nr.	Tabelle	ges. S ppm	S <sup>2-</sup> - S ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - S ppm
fr. Basalt		450	55	395
Backenberg				
8a	5	35	< 10	35
8b	5	80	< 10	80

Tabelle 13. Stickstoffgehalte (WLOTZKA 1960)

Analyse Nr.	Tabelle	Nh <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N
fr. Basalt		Ø 54
Backenberg		
9b	9	26
9c	9	35
7b	3	21
1a	7	4
fr. Basalt		14
„Unt. Bramburg“		
10a	8	13
12a	8	8

In der Tabelle 11 sind die Eigenschaften zusammengestellt, in Abb. 7 die DTA-Kurven.

## Bezeichnung der Analysen

Analysen Nr.	Tabelle	Seite	Abbildung	Material
1, 1a	7	127	1, 1	Steinberg, Kontakt
2a	7	127	1, 2	Steinberg, Zersatzgang
3a, 3b, 3c, 3d	4	124	1, 3	Steinberg, Kontakt
4a, 4b	10	131	1, 4	Steinberg, „Chloropal“
5a	1	118	2, 5	Hoher Hagen, Kontakt
6	1	118	und 5, 5a	
6a, 6b	6	126	2, 6	Hoher Hagen
7a, 7b, 7c	3	122	2, 6	Hoher Hagen, Zersatzgang
8, 8a, 8b, 8c	5	125	3, 7 und 6	Backenberg, Kontakt
9a, 9b, 9c	9	129	3, 8	Backenberg, Zersatzgang
10, 10a, 10b,	8	128	3, 9	Backenberg, Randzersetzung
12a, 12b			4, 10	Bramburg Zersatzgänge
			und 4, 12	

## VI. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

## 1. Die Zersatzprodukte

Die untersuchten Proben aus den Kontakten zum Tertiärsand, aus den Zersatzspalten und von den Zersetzungsringen der Basaltblöcke zeigen, daß alle Zersetzungs Vorgänge und Mineralneubildungen große Übereinstimmung aufweisen.

Die ersten Minerale, welche Umwandlungserscheinungen zeigen, sind die Olivine. Es bilden sich zuerst in den Rissen und an den Rändern grünliche bis gelbliche, häufig faserige Minerale, welche als Nontronit bestimmt wurden. Die Nontronitbildung bleibt meist auf die Riß- und Randpartien beschränkt. Außerdem entsteht bei der Zersetzung des Basaltes der Bramburg (Abb. 4, 10) und in geringem Maße des Steinbergs (Abb. 1, 3) neben dem feinkörnigen Nontronit leistenförmiger Saponit.

In früheren Arbeiten wurde dieses Umwandlungsprodukt der Olivine als Nontronit (PRIDER und COLE 1942, KOESTER 1959), quellbarer Vermiculit (BRADLEY 1945), Saponit (CAILLÈRE und HENIN 1951), regelmäßige Wechsellagerung von Montmorillonit und Chlorit (EARLEY und MILNE 1956) identifiziert. WILSHIRE (1958) bezeichnet in einer ausführlichen Arbeit das Zersetzungsprodukt als unregelmäßige Wechsellagerung von Montmorillonit und Chlorit.

Diese Unterschiede werden zum Teil erklärlich, wenn man die starken Unterschiede der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und vor allem MgO-Werte in den von den einzelnen Autoren angegebenen chemischen Analysen berücksichtigt (z. B. KOESTER 4,5% MgO, CAILLÈRE und HENIN 21,5% MgO). Daß die chemischen und damit die röntgenographischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte selbst innerhalb eines Vorkommens verschieden sein können, zeigen sowohl die unterschiedlichen (060) Reflexe der Nontroniteinschlüsse des Hohen Hagen als auch die Pseudomorphosen nach Olivin in der untersuchten Verwitterungszone der Bramburg, in der eine gleichzeitige Bildung von Nontronit und Saponit stattfand. Die Saponitbildung tritt besonders in der größeren Tiefenlage der Zersatzzone auf (5 m). Dort ist der Magnesiumabtransport geringer. Auch KOESTER weist auf erhebliche chemische Unterschiede bei zwei verschiedenen Proben desselben Vorkommens hin.

Bei stärkerer Zersetzung des Gesteins nimmt seine Porosität und damit die Zirkulationsfähigkeit der zersetzenden Lösungen zu. Die grünen Zersatzprodukte der Olivine, die anscheinend an eine sehr schwache Zersetzung gebunden sind,

werden braun und enthalten Goethit. Die noch frischen Olivine werden ebenfalls zu Produkten zersetzt, die reich an Goethit sind, ohne daß als Zwischenprodukt die Bildung von grünem Nontronit zu erkennen ist. Am besten erkennt man diese Abfolge in Basaltblöcken, deren Außenpartien stark zersetzt sind, während die Kerne noch frisch erscheinen. Nach WILSHIRE wird diese Umwandlung hervorgerufen durch Bildung von Goethitpigmenten auf den Tonmineralen. Das Eisen dafür stammt entweder aus den eisenreichen Montmorinmineralen selbst oder von zersetzten Magnetiten. Die Montmorillonitstruktur bleibt nach WILSHIRE erhalten. Eine Zersetzung der Magnetite findet jedoch nach den Untersuchungen SIGVALDASONS (1959) und des Verfassers im Anfangsstadium der Basaltzersetzung nicht statt. Die Herkunft des Eisens aus den Montmorinmineralen selbst erscheint deshalb wahrscheinlicher. Zum Beispiel wird der Saponit in der Verwitterungszone der Bramburg infolge seines Eisengehaltes zwar braun, aber weit schwächer als die eisenreicheren grünen Nontronitaggregate.

Die von SPANGENBERG (1949) in einem Tremolitdunit bestimmten Zersetzungsprodukte Villarsit, Bowlingit, Xylotil und Iddingsit stimmen in ihren optischen Eigenschaften mit den in der vorliegenden Untersuchung bestimmten Zersetzungsprodukten der Olivine überein.

Die Goethitbildung auf Kosten der Nontronite kann, wie die Einschlüsse vom Hohen Hagen zeigen, so weit gehen, daß röntgenographisch nur noch Goethit nachzuweisen ist. Das stimmt mit den Ergebnissen von MING-SHAN SUN (1957) überein, wonach „Iddingsit“ aus Goethit und amorpher Substanz besteht.

Ob man bei der direkten Bildung der braunen Zersetzungsprodukte aus den frischen Olivinen, die an den untersuchten Proben am häufigsten beobachtet wurde, als Zwischenprodukt ebenfalls ein (in diesem Fall von Anfang an durch Goethit gefärbtes) Montmorinmineral erhält, ist nicht völlig klar. Die Ergebnisse von WILSHIRE lassen aber darauf schließen.

Mit dem Beginn der Goethitbildung in den teilweise zu Nontronit zersetzten Olivinen wird das Glas zu Fe- und Mg-reichen Montmorinmineralen zersetzt. Gleichzeitig wird die Bildung dieser Minerale in den Rissen und am Rande von Feldspäten beobachtet. Die chemischen Analysen zeigen in diesem Stadium der Zersetzung neben einer starken Oxydation von  $\text{Fe}^{++}$  zu  $\text{Fe}^{+++}$  eine deutliche Abnahme der MgO-Werte (Analysen Nr. 3a—3b, 9a—9b). Das bei der Olivinzersetzung frei werdende Magnesium wird anscheinend nur zum Teil in die neu gebildeten Montmorinminerale eingebaut. Die An-reichen Plagioklase werden am schnellsten zersetzt, am widerstandsfähigsten sind die K-Analbite (früher Anorthoklase genannt).

Die im Anfangsstadium der Feldspatzersetzung beobachtete Bildung von Montmorinmineralen wird in den meisten Fällen bei stärkerer Zersetzung durch die Bildung von schlechtkristallisierten Kaolinmineralen abgelöst. Diese Kaolinmineralbildung ist in den stark zersetzten Proben des Kontaktes zum Tertiär des Backenbergs (Abb. 3, 7) sehr gering (5% der Tonfraktion). Auch in den zersetzten Proben des Steinbergs (Abb. 1, 1/1, 2/1, 3) ist der Anteil der Kaolinminerale höchstens 20%. In allen anderen untersuchten Zersatzvorkommen überwiegt jedoch bei starker Zersetzung der Gehalt an Kaolinmineralen. Am Kontakt zum Tertiär des Hohen Hagen bleibt die Montmorinmineralbildung stark zersetzter Proben sogar unter 10%. Der Übergang von Montmorin- zu

Kaolinmineralbildung bei der Basaltzersetzung stimmt mit den Ergebnissen überein, die SIGVALDASON (1959) bei der Zersetzung von Basalt durch saure Fumarolen fand.

Die bei der Zersetzung des Basalts des Hohen Hagen, des Backenbergs und der Bramburg entstehenden Montmorinminerale sind röntgenographisch sehr ähnlich. Nach dem (060) Reflex handelt es sich um ein Gemisch von nontronit- und saponit-ähnlichen Mineralen. Die chemische Analyse (S. 122, Tabelle 3, Nr. 7c) zeigt, daß die Minerale außerdem einen beträchtlichen Aluminiumgehalt haben.

Bei der Zersetzung des Basalts in der 2. Sohle des Steinbergs wird ein gut-kristallisiertes dioktaedrisches Montmorinmineral aus der Reihe Beidellit-Nontronit gebildet.

An den Pyroxenen werden Zersetzungserscheinungen erst beobachtet, wenn ein Teil der Plagioklase schon stark zu Tonmineralen und die Olivine völlig zu Goethit zersetzt sind. Man erkennt in ihnen jedoch keine Mineralneubildungen. Sie zeigen vielmehr Lösungserscheinungen und verschwinden allmählich.

Gleichzeitig mit der Zersetzung der Pyroxene wird in den Pseudomorphosen nach Olivin der Goethit allmählich durch schwach grünliche Aggregate von Saponit ersetzt. Wie die „Iddingsit“-Analysen von ROSS und SHANNON (1926) und MING-SHAN SUN (1957) zeigen, kann das Magnesium für diese Saponitbildung zum Teil aus den „Iddingsiten“ selbst stammen. Da aber gleichzeitig die Mg-reichen Pyroxene zersetzt werden, dürfte das hierbei frei werdende Magnesium die Saponitbildung ebenfalls beeinflussen. Zu beachten ist, daß die Saponitbildung in den Pseudomorphosen nach Olivin in den meisten Proben gleichzeitig mit der Zersetzung der Feldspäte zu Kaolinmineralen stattfindet.

Am Kontakt zum Tertiär des Hohen Hagen wurden Pseudomorphosen nach Olivin gebildet, die überwiegend Metahalloysit neben einem geringen Gehalt an Montmorinmineralen enthalten. Dies ist sicher auf die starke Auslaugung des Gesteins zurückzuführen. Die Bildung des Kaolinminerals dürfte weitgehend durch Stoffzufuhr aus dem umgebenden Gestein erfolgt sein, nachdem die eigentlichen Zersetzungsprodukte der Olivine allmählich aufgelöst worden sind.

Die Apatite verschwinden erst in sehr stark zersetzten Proben. Sie sind aber wahrscheinlich weniger resistent als diese Beobachtung vermuten läßt. Da sie meist als Einschlüsse in den Feldspäten liegen, können sie zum Teil erst zersetzt werden, wenn diese stark angegriffen sind.

Die Röntgenreflexe der Biotite zeigen auch in stark zersetzten Proben keine Linienverbreiterung, die auf einen beginnenden Abbau hindeuten könnte.

Sehr resistent sind auch die Erze. Sie erscheinen nur in dem sehr stark zersetzten Anteil eines Zersatzganges des Backenbergs (Abb. 3, 8; Analyse 8c) angefressen und durchlöchert.

## 2. Diskussion der chemischen Analysen

(Bezeichnung der Analysen siehe Anhang S. 133)

Die Werte für  $\text{TiO}_2$  zeigen bei der Zersetzung die stärkste Zunahme. Dies stimmt mit den Ergebnissen von SIGVALDASON (1959) überein, der zeigen konnte, daß bei der Basaltzersetzung Titan am stärksten relativ angereichert wird. Es ist deshalb im folgenden zu beachten, daß die Zu- oder Abnahme aller anderen



Elemente in den Analysen lediglich eine verschieden starke Wegfuhr bedeutet. Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß eine gleiche Zunahme der  $\text{TiO}_2$ -Werte in zwei Proben nicht gleich starke Zersetzung der Proben bedeutet, da die Neigung zu Mineralbildung oder Auslaugung im zersetzten Gestein je nach den geologischen Verhältnissen verschieden ist.

Die MgO-Werte zeigen schon im Stadium der Olivinzersetzung eine deutliche Abnahme (z. B. Analysen Nr. 3a—3b, 8—8a, 9a—9b). Auch das bei der Pyroxenzersetzung frei werdende Magnesium wird zum großen Teil weggeführt. Da aber ein Teil des frei werdenden Magnesiums in die neugebildeten Montmorinminerale eingebaut wird, bleibt im allgemeinen der MgO-Gehalt nach anfänglich starker Abnahme in stark zersetzten Proben je nach dem Gehalt an Montmorinmineralen im Bereich von 2—4% MgO konstant. Unter 2% sinkt der Wert nur in Proben, die sehr stark ausgelaugt wurden (Analysen Nr. 3c, 3d, 5a, siehe Tabelle 14). Ungewöhnlich hohe MgO-Werte haben die Proben aus der Zersetzungszone der Bramburg (Tabelle 14, Nr. 10a, 10b).

Tabelle 14. MgO- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte stark zersetzter Proben

	Analyse Nr.											
	1a	2a	3c	3d	5a	6b	8b	8c	9c	10a	10b	12a
MgO in % . . .	3,9	2,2	1,8	1,1	1,2	5,6	2,1	2,8	2,2	8,4	4,1	2,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ in % . .	16,1	17,1	n. b.	20,0	20,4	15,8	18,6	19,8	18,6	16,3	n. b.	19,0

Die Abnahme des CaO ist im Anfangsstadium der Zersetzung sehr gering. Erst wenn die Pyroxene zersetzt werden, nimmt der CaO-Gehalt stark ab. Da Calcium nur in geringen Mengen für Mineralneubildungen verbraucht wird, kann der CaO-Gehalt stark zersetzter Proben unter 1% liegen (Analysen Nr. 3d, 10b).

Dieses Verhalten der Erdalkalien steht zum Teil im Widerspruch zu den Untersuchungen von SIGVALDASON (1959), der eine etwas größere Resistenz des Magnesiums gegenüber dem Calcium feststellte. Dabei ist jedoch zu beachten, daß auch die frischesten Proben von SIGVALDASON schon Zersetzerscheinungen zeigten. Die starke Mg-Wegfuhr im Anfangsstadium der Zersetzung kann also schon erfolgt sein.

Auch die von BUTLER (1954) veröffentlichte Analyse eines zersetzten Basaltes zeigt einen, verglichen mit den vorliegenden Analysen, ungewöhnlich hohen MgO-Gehalt. BUTLER erklärt dies mit der Bildung stark Mg-haltiger Tonminerale.

Hingegen hebt auch WILSHIRE (1958) eine verhältnismäßig starke Abnahme des MgO-Gehaltes bei der Olivinzersetzung hervor.

Außer der MgO-Abnahme fällt bei beginnender Zersetzung vor allem die starke Oxydation von  $\text{Fe}^{++}$  zu  $\text{Fe}^{+++}$  auf. Das Eisen geht zwar bei der Zersetzung leicht in Lösung und beginnt zu wandern, es neigt aber in dreiwertigem Zustand zu einer schnellen Ausfällung.

Der Gehalt an Alkalien nimmt in leichtzersetzten Proben deutlich zu (z. B. Analysen Nr. 3a, 3b, 3c, 8, 8a, 8b, 9a, 9b, 9c). Erst in stark zersetzten Proben macht sich eine beträchtliche Wegfuhr an Alkalien bemerkbar. Dieses Verhalten der Alkalien, die praktisch nicht in neugebildete Tonminerale eingebaut werden, zeigt deutlich die nur zögernd einsetzende Zersetzung der Feldspäte. Auch die schon erwähnte größere Resistenz der K-Analbite gegenüber den Plagioklasen



wird in den Analysen sichtbar. Der Na-Gehalt steigt, verglichen mit dem K-Gehalt, am Anfang der Zersetzung langsamer, die Abnahme in stärker zersetzten Proben erfolgt schneller.

Die Anreicherung des Kaliums wird auch von SIGVALDASON hervorgehoben, der als vermutlichen Grund eine Bindung des Kaliums an den neugebildeten Montmorillonit annimmt. Wie die Mineralanalyse (Nr. 7c) zeigt, trifft das für die hier untersuchten Montmorinminerale sicher nicht zu.

Das Strontium ist nach WEDEPOHL (persönliche Mitteilung) in den Basalten überwiegend an die Feldspäte gebunden. Der SrO-Gehalt zeigt deshalb eine ähnliche Entwicklung wie die Alkalien. Nach anfänglicher Konstanz oder leichter Zunahme (Analysen Nr. 3a—3b—3c, 8—8a—8b, 9a—9b) setzt erst in stark zersetzten Proben eine deutliche Abnahme ein (Analysen Nr. 3d, 8c, 9c).

Der Gehalt an  $P_2O_5$  steigt bei der Zersetzung anfangs in ähnlichem Verhältnis wie der  $TiO_2$ -Gehalt. Erst in den am stärksten zersetzten Proben zeigt sich eine plötzliche, sehr starke Abnahme (Analysen Nr. 3d, 8c, 10b). Dieses Verhalten der  $P_2O_5$ -Werte stimmt mit der Beobachtung überein, daß die Apatite, geschützt durch die Feldspäte, erst in sehr stark umgewandelten Proben zersetzt werden.

Der  $Al_2O_3$ -Gehalt steigt in Proben mit einem hohen Gehalt an Kaolinmineralen und in sehr stark ausgelaugten Proben besonders auffällig.

Die Änderung der  $SiO_2$ -Werte ist im Vergleich zu den anderen Elementen unbedeutend.

Der MnO-Gehalt zeigt in stark zersetzten Proben meist eine deutliche Beziehung zu den neugebildeten Tonmineralen. In Proben mit einem hohen Gehalt an Kaolinmineralen ist der MnO-Wert niedriger (Analysen Nr. 3c, 3d, 5a, 8b, 8c, 9c) als in Proben, in denen sich weit überwiegend Montmorinminerale gebildet haben (Analysen Nr. 1a, 2a, 6a, 6b, 7a, 7b). Eine Ausnahme bilden die Proben der Bramburg, die trotz hoher Kaolinmineralgehalte zum Teil sogar MnO-Anreicherungen zeigen (Analysen Nr. 10a, 10b, 12a, 12b).

Der Schwefelgehalt, welcher nach RICKE (1960) im frischen Basalt zu 90% als Sulfat-Schwefel vorliegt, nimmt im zersetzten Basalt stark ab (Tabelle 12, S. 132). Der Schwefel kann im frischen Basalt (RICKE) in Flüssigkeitseinschlüssen oder fest als submikroskopische Einschlüsse von Sulfaten, eventuell in Zeolithen oder an Stelle von  $SiO_2$  im Gitter vorliegen.

Der Stickstoffgehalt zersetzter Proben ist teilweise nur wenig geringer als im frischen Basalt (Tabelle 13, S. 132).

### 3. Die Bedingungen der Zersetzung

Für den Versuch, die Bedingungen zu deuten, unter denen die Zersetzungs Vorgänge stattgefunden haben, kann man außer dem geologischen Erscheinungsbild die Bildungsbedingungen der neu entstehenden Minerale heranziehen.

Wie die Literatur und diese Untersuchung zeigen, sind Kaolin- und Montmorinminerale die typischen Tonmineralneubildungen bei der Basaltzersetzung. Kaolinit entsteht, wie die bisherigen Daten zeigen, bei stark saurem  $pH$ , während Montmorinminerale sich bevorzugt im alkalischen Bereich bilden. Wie SIGVALDASON jedoch zeigen konnte, entsteht Montmorillonit auch im Anfangsstadium der Basaltzersetzung durch stark saure Lösungen.

Ein Vergleich der Tonmineralneubildungen in allen Vorkommen von zersetzten Basalten, die in der vorliegenden Untersuchung bearbeitet wurden, mit den Ergebnissen von SIGVALDASON macht es wahrscheinlich, daß in allen Fällen die Zersetzung durch mehr oder weniger saure Lösungen erfolgte. Daß die Zersetzung am Steinberg nur schwach sauer gewesen sein kann, zeigt neben dem hohen Montmorinmineralgehalt die räumlich sehr begrenzte Zersetzung, da nach SIGVALDASON die Reichweite der Zersetzung vom  $p_H$  der zersetzenden Lösungen abhängig ist.

Die bei der Basaltzersetzung entstehenden Montmorinminerale sind Mg- und Fe-reich. Wie NOLL (1936) durch synthetische Versuche zeigen konnte, entstehen Mg-reiche Montmorinminerale auch bei leicht saurem  $p_H$ . Dasselbe gilt für Nontronit (STRINGHAM 1952). Da das  $p_H$  in den zersetzenden Lösungen durch Aufnahme von in Lösung gehende Elemente (vor allem Alkalien und Erdalkalien) erhöht wird, können auch bei ursprünglich stark saurer Zersetzung Bedingungen entstehen, die für die Bildung dieser Montmorinminerale günstig sind. Wie stark die Montmorinmineralbildung werden kann, dürfte deshalb nicht nur vom ursprünglichen Säuregrad der zersetzenden Lösungen abhängen, sondern auch von den Möglichkeiten, die Ionen wegzuführen. Dies wurde vor allem von HOSKING (1940) und ALLEN und SCHEID (1946) hervorgehoben. Besonders bei den untersuchten Kontakten zum Tertiär am Hohen Hagen und Backenberg scheint die Möglichkeit der Wegfuhr die Tonmineralbildung stark beeinflußt zu haben. Am Kontakt des Hohen Hagen wurde das Gestein stark ausgelaugt, und es entstanden weit überwiegend Kaolinminerale. Im Anfangsstadium dürfte die Zersetzung hier noch dadurch beeinflußt worden sein, daß am Kontakt zum Tertiär eine, wie der ungewöhnlich hohe Biotitgehalt zeigt, Zone mit einem für Basalte hohen Wassergehalt ausgebildet war.

Im Gegensatz dazu kommt es am untersuchten Kontakt zum Tertiär am Backenberg zu einer überwiegenden Bildung von Mg- und Fe-reichen Montmorinmineralen. Eine Entfernung der in Lösung gegangenen Elemente wird hier durch eine Tonschicht zumindest stark behindert. Auch dürften die zersetzenden Lösungen auf ihrem Weg durch den Tuff bereits ein höheres  $p_H$  bekommen haben.

Auch bei der nach der geologischen Situation durch deszendente Lösungen zersetzten Zone im Basalt der Bramburg ist der Montmorinmineralgehalt in 5 m Tiefe höher als in einer Tiefe von 2 m, wo die Lösungen besser zirkulieren können. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Form solcher Zersetzungszone keine einigermaßen sichere Deutung der Richtung, in welcher die Zersetzung stattfand, zuläßt.

Die Frage, ob die zersetzenden Lösungen postvulkanischer Herkunft waren oder ob es sich um Verwitterungslösungen handelte, läßt sich aus den Tonmineralneubildungen nicht klären. Wie die Arbeiten von WHITE (1955), SIGVALDASON (1959), HOSKING (1940), ALLEN und SCHEID (1946) zeigen, ist die Kaolin- und Montmorinmineralbildung für beide Zersetzungs Vorgänge typisch. Nach SIGVALDASON und WHITE entsteht zwar bei stark saurer postvulkanischer Zersetzung und starker Auslaugung neben Kaolinit Opal. Der Zersetzungsgrad, in dem es nach SIGVALDASON zur Opalbildung kommt, wird jedoch in keinem der untersuchten Basalte erreicht. Außerdem kann man als sicher annehmen, daß, wenn eine postvulkanische Zersetzung stattgefunden hat, eine lange Periode der Zersetzung durch Verwitterungslösungen nachfolgte. Dadurch können Mineral-

neubildungen wie Sulfide und Karbonate, die durch den Gasgehalt postvulkanischer Lösungen entstehen können, wieder zerstört worden sein.

### Zusammenfassung

Es wurden die am Kontakt zum Nebengestein, in gangartigen Zersatzzonen und als Zersatzrinden an Basaltblöcken auftretenden Umwandlungserscheinungen von vier Olivin-Feldspat-Basalten optisch, röntgenographisch, chemisch und differentialthermoanalytisch untersucht. Die Zersetzung der Minerale erfolgt in der Reihenfolge Olivin, Glas, An-reiche Plagioklase, Pyroxen, Ab-reiche Plagioklase, K-Analbite, Apatit, Biotit, Erz. Im Anfangsstadium der Zersetzung werden Mg- und Fe-reiche Montmorinminerale gebildet. Bei stärkerer Zersetzung entstehen Kaolin- und Mg- und Fe-reiche Montmorinminerale. Die Kaolinmineralbildung scheint dabei besonders begünstigt zu werden, wenn gute Möglichkeiten einer Wegfuhr von in Lösung gegangenen Elementen vorhanden sind. Außer den Tonmineralen wird noch Goethit neugebildet. Bei der Zersetzung der Pyroxene werden in diesen keine Mineralneubildungen, sondern nur Lösungserscheinungen beobachtet. Im Anfangsstadium der Zersetzung fällt besonders eine starke Oxydation von  $\text{Fe}^{++}$  zu  $\text{Fe}^{+++}$  und eine deutliche Abnahme des MgO-Wertes auf, während Calcium erst bei stärkerer Zersetzung wegtransportiert wird. Die Alkalien werden bei leichter Zersetzung relativ angereichert. Die stärkste relative Anreicherung wird beim Titan beobachtet. Auch der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wert steigt mit zunehmender Zersetzung. Die Änderungen des  $\text{SiO}_2$ -Wertes sind im Vergleich zu den anderen Elementen gering. Die Zersetzung der untersuchten Basalte erfolgte wahrscheinlich durch mehr oder weniger saure Lösungen. Im Zusammenhang mit der Basaltzersetzung wurde ein Vorkommen von „Chloropal“ untersucht.

Ich danke meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS, sehr für die Überlassung der Arbeit und sein reges Interesse während ihrer Entstehung. Ebenso danke ich Frau Dr. P. SCHNEIDERHOHN und den Herren Privat-Doz. Dr. K. H. WEDEPOHL und Dr. O. BRAITSCH für zahlreiche Hinweise, Herrn Privat-Doz. Dr. F. W. SCHLOTE für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und den Herren Dr. F. WLOTZKA und Dr. W. RICKE für die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen.

### Literatur

- ALLEN, V. T., and V. E. SCHEID: Nonttronite in the Columbia River region: Amer. Mineralogist **31**, 294—312 (1946).
- BERNHARDI, J. J., u. R. BRANDES: Mineralogische-chemische Untersuchung zweier neuer ungarischer Mineralien des muschligen und des erdigen Chloropals. J. Chem. Physik **5**, 29 (1922).
- BRADLEY, W. F.: Glycol-montmorillonite: Amer. Mineralogist **30**, 704—713 (1945).
- BRINDLEY, G. W., and K. ROBINSON: Trans Faraday Soc. **42 B**, 198—205 (1946).
- BUTLER, J. R.: The geochemistry and mineralogy of rockweathering. II. The Nordmarka area. Oslo. Geochim. et Cosmochim. Acta **6**, 268 (1954).
- CAILLÈRE, S., and S. HENIN: The properties and identification of saponite (Bowlingite). Clay Minerals Bull. **1**, 138—144 (1951).
- DANA, E. S.: A system of mineralogy, 6th edit., p. 701. New York: John Wiley & Sons 1892.
- DEB, B. C.: The estimation of free iron oxydes in soils and clays and their removal. J. Soil Sci. **1**, No 2 (1950).
- DOELTER, C.: Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2/2, S. 149. 1917.
- EARLEY, J. W., and I. H. MILNE: Regularly interstratified montmorillonite-chlorite in basalt. Proc. 4th Nat. Conf. on Clays and Clay Mins. Publ. 456, p. 381—384, 1956.
- EDWARDS, A. B.: The formation of iddingsite. Amer. Mineralogist **23**, 277—281 (1938).

- FULLER, R. E.: Deuteric alteration controlled by the jointing of Lavas. *Amer. J. Sci.* **35**, 161—171 (1938).
- GLOCKER, E. F.: Handbuch der Mineralogie, S. 537. Nürnberg 1839.
- GRUPE, O., u. H. STREMMER: Die Basalte des Sollings und ihre Zersetzungsprodukte. *Jb. preuß. geol. Landesanst.* **32** (I), 242 (1911).
- HINTZE, C.: Mineralogie, Bd. II, S. 1830. 1897.
- HOSKING, J. S.: The soil mineralogy of some Australian soils developed on granitic and basaltic parent material. *Australian Council. Sci. Ind. Res. Org.* **13**, 206—216 (1940).
- HUFFMANN, H.: Mineralogische Untersuchungen an fünf Bodenprofilen über Basalt, Muschelkalk und Buntsandstein. *Heidelbg Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **4**, 67 (1954).
- JASMUND, K.: Die silikat. Tonminerale, S. 123. Weinheim, Bergstr.: Verlag Chemie 1955.
- KLOCKMANN, F. F. H.: Lehrbuch der Mineralogie, S. 609. 1954.
- KERR, P. F., and P. K. HAMILTON: Ref. Clay minerals A.P.I. Research Project 49, p. 12 (1949).
- KOESTER, H. M.: Nontronit und Picotit aus dem Basalt des Oelberges bei Hundsangen, Westerwald. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **7**, 71—75 (1960).
- LARSEN, E. S., and G. STEIGER: Dehydration and optical studies of alunogen, nontronite and griffithite. *Amer. J. Sci.* **15**, 1—19 (1928).
- MEITZNER, W.: Magnet. Untersuchungen am Backenberg bei Güntersen. Diplomarbeit, Geophysikal. Institut der Universität Göttingen 1961.
- MING-SAHN SUN: The nature of iddingsite in some basaltic rocks of New Mexico: *Amer. Mineralogist* **42**, 525—533 (1957).
- MURAWSKI, K.: Entwicklungsgeschichte des jüngeren Tertiärs westlich des Leinetalgrabens. *Geol. Jb.* **67**, 495—528 (1953).
- NOLL, W.: Synthese von Montmorilloniten. *Chemie d. Erde* **10**, 129—154 (1936).
- NORDMEYER, H.: Mineralogische Untersuchungen an drei Bodenprofilen. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **7**, 1—44 (1959).
- PEACOCK, M. A., and R. E. FULLER: Chlorophaeite, Sideromelan and Palagonite from the Columbia River Plateau: *Amer. Mineralogist* **13**, 360—382 (1928).
- PRIDER, R. T., and W. F. COLE: The alteration products of olivine and leucite in the leucite-lamproites from the west Kimberley area, Western Australia. *Amer. Mineralogist* **27**, 373—384 (1942).
- RICKE, W.: Beitrag zur Geochemie des Schwefels. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **21**, 35—80 (1960).
- ROSS, C. S., and E. V. SHANNON: The origin, occurrence composition and physical properties of the mineral iddingsite: *Proc. U.S. nat. Museum* **67**, Art. 7, 1—19 (1926).
- , and S. B. HENDRICKS: Minerals of the Montmorillonite group. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper No 205 B* (1945).
- SCHWARZENBACH, G.: Die Komplexometrische Titration. Stuttgart: Ferdinand Enke 1957.
- SHAPIRO, L., and W. W. BRANNOCK: Rapid analysis. *Geol. Survey Bull.* 1036-C (1956).
- SIGVALDASON, G.: Mineralogische Untersuchung über Gesteinszersetzung durch postvulkanische Aktivität in Island. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **6**, 405—426 (1959).
- SPANGENBERG, K.: Die Zersetzungsprodukte des Olivins aus dem Muttergestein der Lagerstätte dichten Magnesits vom Galgenberg bei Zobten. *Heidelbg Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **1**, 535—547 (1949).
- STRINGHAM, B.: Fields of formation of some common Hydrothermal Minerals. *Econ. Geol.* **47**, 662 (1952).
- WEDEPOHL, H.: Der Feldspatbasalt des „Hohen Hagen“ bei Dransfeld. *Heidelbg Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **2**, 378—382 (1950).
- Der trachydoleritische Basalt (Olivin-Andesin-Basalt) des Backenberges bei Güntersen, westlich von Göttingen. *Heidelbg Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **4**, 217—232 (1954).
- WHITE, D. E.: Thermal springs and epithermal ore deposits. *Econ. Geol.* **15**, (1955).
- WILSHIRE, H. G.: Alteration of olivine and orthopyroxene in basic lavas and shallow intrusions. *Amer. Mineralogist* **43**, 120 (1958).
- WLOTZKA, F.: Untersuchung zur Geochemie des Stickstoffes. Diss. Göttingen. Wird veröffentlicht in *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1961.

Dr. ERNST BOLTER,

Yale University, Dep. of Geology, New Haven, Conn./U.S.A.



# Der Porenraum der Sedimente

Von Dr. phil. WOLF v. ENGELHARDT,  
o. Professor der Mineralogie an der Universität Tübingen

(Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Professor  
Dr. WOLF v. ENGELHARDT, Tübingen, und Professor Dr. JOSEF ZEMANN, Göttingen.  
Band II)

Mit 83 Abbildungen. VIII, 207 Seiten Gr.-8°. 1960. DM 48,—

## INHALTSÜBERSICHT

Die Porosität: Begriff und Messung der Porosität. Die Porosität der sandigen Sedimente, der tonigen Sedimente, der carbonatischen Sedimente · Die Fließvorgänge im Porenraum: Allgemeines. Die Darcy-Gleichung für den homogenen Fluß in linearen Systemen. Die Grenzen der Gültigkeit der Darcy-Gleichung. Der homogene Fluß im Raum. Heterogene Fließvorgänge und Gleichgewichte. Die Permeabilität der Gesteine · Die Diffusion im Porenraum: Allgemeines. Die Diffusion in grobporigen Gesteinen. Diffusion und Adsorption · Der Inhalt des Porenraums: Salzlösungen. Erdöl und Erdgas · Literaturverzeichnis · Namen- und Sachregister.

## ZUR INFORMATION

Das Buch behandelt zum ersten Mal zusammenfassend den Porenraum der Sedimente, der im Unterschied zu den magmatischen und metamorphen Gesteinen einen beträchtlichen Anteil des Gesteinsvolumens bildet. Die Darstellung fußt vor allem auf den in der letzten Zeit in den Laboratorien der Erdölindustrie gewonnenen Erfahrungen über die Geometrie des Porenraums der verschiedenen Gesteinstypen, über die Gleichgewichte und Vorgänge in ihm und die chemische Natur der Porenfüllung. Der Verfasser bemüht sich, unter besonderer Benutzung der amerikanischen Literatur diese Erkenntnisse einem weiteren Kreise bekannt zu machen und zu einem allgemeinen geologisch-petrographischen Bild vom Porenraum zu vereinen, das über die Erdölgeologie hinaus für Fragen der allgemeinen Geologie, der Sedimentpetrographie, der Geochemie und Mineralogie der Sedimente und für ihre beginnende Metamorphose von Bedeutung sein wird.

**SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**



KÖSTER, H. M., Vergleich einiger Methoden zur Untersuchung von geochemischen Vorgängen bei der Verwitterung. Mit 3 Textabbildungen . . . . .	69
BRAITSCH, O., Zur Kristallographie von Polyhalit. Mit 4 Textabbildungen . . . . .	84
SCHRÖCKE, H., Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit- und Columbitgruppe. Mit 13 Textabbildungen . . . . .	92
BOLTER, E., Über Zersetzungsprodukte von Olivin-Feldspatbasalten. Mit 7 Textabbildungen . . . . .	111

### Hinweise für Autoren

Es wird gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung der Arbeiten, die in Deutsch, Englisch oder Französisch abgefaßt sein können, in Maschinenschrift auf einseitig beschriebenen Blättern.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Literaturangaben, die nur im Text berücksichtigte Arbeiten enthalten dürfen, erfolgen mit vollständigem Titel der Arbeit, Zeitschriftentitel, Band-, Seiten- und Jahreszahl. Bücher müssen mit vollem Titel, Auflage, Ort, Verlag und Jahr zitiert werden. Die Literaturangaben sind am Schluß der Arbeit nach den Autorennamen *alphabetisch* anzuordnen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutern-der Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, klaren *Unterschrift* für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens p zu kennzeichnen.
11. Autoren-Namen werden in Kapitälchen (MEIER) gesetzt und sind im Manuskript mit Großbuchstaben zu schreiben.





